材料科学与技术丛书

R.W. 卡恩 P. 哈森 E.J. 克雷默 主编

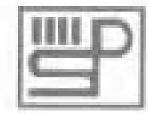
（第17A卷）

陶瓷工艺

（第Ⅰ部分）

〔英〕理查德J.布鲁克 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第 17A 卷)

R.W.卡恩　P.哈森　E.J.克雷默　主编

陶瓷工艺

(第Ⅰ部分)

〔英〕理查德　J.布鲁克　主编

清华大学新型陶瓷与精细
工艺国家重点实验室　译

黄　勇 等 审校



科学出版社

1999

图字:01-97-1629 号

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷工艺 〔英〕理查德 J. 布鲁克主编;清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室译. -北京:科学出版社,1999.6
(材料科学与技术丛书:第17A卷)
书名原文:Processing of Ceramics Part Ⅰ

ISBN 7-03-007136-0

Ⅰ.陶… Ⅱ.①布… ②清… Ⅲ.陶瓷-生产工艺 Ⅳ.TQ174

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 35070 号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

中国科学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999年6月第 一 版 开本:787×1092 1/16
1999年6月第一次印刷 印张:24¼
印数 1—2 500 字数:558 000

定价:55.00元

《材料科学与技术》丛书
中文版编委会

总 译 序

20世纪80年代末，英国剑桥大学的R.W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的P. 哈森教授和美国康乃尔大学的E.J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology) 丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering) 问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果，既深刻阐述了有关的基础理论，具有很高的学术水平，又密切结合生产实际，实用价值较强。

该丛书共19卷(23分册)，分三大部分：第1～6卷主要阐述材料科学的基础理论；第7～14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用；第15～19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域，系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述，并附以大量图表加以说明，使其内容更加全面、翔实，论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作，从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献，从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展，我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3，国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此，把该丛书译成中文出版，不但适应我国国情，可以满足广大科技人员的需要，而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此，几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判，于1996年10月达成协议，该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面，我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W. 卡恩为主编，各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量，各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的，他作为长期从事材料科学研究的学者，十分理解出版本丛书的重大意义，购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的谢意。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员 R. W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯　俊

1998年3月于北京

译者序

本书为《材料科学与技术》丛书之一。本书全面、系统地介绍了先进陶瓷的各种制造工艺及过程和这一领域的最新发展，包括陶瓷的显微结构特征，陶瓷制造过程中的加工工艺控制，粉体的化学制备，颗粒与粉体表征，模压和等静压，注浆成型和压滤成型，流延成型，注射成型，单晶、坯体显微结构及其表征等。本书不但是陶瓷材料科学工作者及工程师的重要参考资料，也是高校教师及研究生的优秀读物。

本书由清华大学材料系、新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室黄勇教授组织翻译。清华大学材料系的谢志鹏、杨金龙、汪长安、潘伟、关振铎、司文捷、齐龙浩、蔡胜友、陈健、赵喆、唐建新、许讦等人参与了翻译与校对工作。湖南大学唐绍裘、山东工业陶瓷设计研究院王树海对某些章节进行了翻译与校对。国家建材研究院樊启晟、李懋强，清华大学桂治轮、崔福斋、刘元鹤、鹿安理和曾照强参加了校对工作。此外，清华大学翁端对前言部分提出了修改意见。周龙捷、向军辉、代建清、刘晓林等人参加了部分整理工作。最后，全书由黄勇进行校对、统稿。

本书的翻译工作得到湖南电力电瓷电器厂特种陶瓷厂杨昌桂厂长的热情支持与赞助，也得到许多同行专家的关心与支持，在此一并致以衷心谢意。

由于翻译工作量大，涉及知识面宽，加之时间仓促，书中不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术（有时称材料工程）更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷（事实上对古老的材料）也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家（或想成为专家的人）阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用（核材料、生物材料），有些卷则偏重于性能（相变、表征、塑性变形和断裂）。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内（如有关腐蚀的论述就是编在第 7 卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第 12 卷的一章中）。编者们特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢 VCH 出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书，对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的Peter Gregory博士和Deborah Hollis博士、生产方的Hans-Jochen Schmitt经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢VCH出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩（Cambridge）
P. 哈森（Göttingen）
E. J. 克雷默（Ithaca）

我们的朋友和主编P. 哈森教授，在今年五月份生病，并于10月18日在哥丁根（Göttingen）逝世，时年66岁。直到临终的最后一段时间，由于意志的驱使和对科学的热爱，他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭，他的同事们，他的教会，以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾30年，直到近来退休，他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国，他智慧的箴言，在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde）的编辑，曾是哥丁根艺术与科学院（Göttingen Academy of Arts and Sciences）主席，Deutsche Gesellschaft für Metallkunde理事会的中心人物，欧洲科学院院士，美国工程院院士。

1986年，他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前18卷，他亲自编著的关于相变方面的第5卷《材料的相变》于1991年出版，并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献，并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩（Cambridge）
E. J. 克雷默（Ithaca）
1993年10月

前　言

陶瓷工艺这一主题似乎常常构成材料科学与工程中一个颇为突出的矛盾体。一方面，它被认为是陶瓷学赖以进一步发展的基础，正如机械强度与制造过程中留在材料内部的缺陷形态及尺寸之间的格里菲斯 (Griffith) 关系一样，性能对工艺过程有着明显的依赖性，这表明工艺是确定陶瓷材料是否能够推向预期市场的决定因素。另一方面，与工艺的重要性这一普遍认识相反，要找到有关这一主题的系统文献确实存在困难。目前，有一些论述关于陶瓷物理学及诸如磁学、压电学或力学矢量等专门性能的优秀教科书，然而除少数之外，几乎没有向希望了解陶瓷工艺方法全貌的读者提供有用知识和科学的指导。

这一困难可能有几种原因，首先陶瓷工艺常常仅仅根据实用准则来评价。一个制品的成功更多的是由最后质量来衡量，而很少通过其形成过程构思的精巧或论证的严谨来体现。假如这种材料的力学性能不够优异，那么原来的构思就会轻易被否定。这种主题目标的定位很难发展并实现像描述材料结构与性能关系那样获得一种共性的系统工艺的学科。

工艺过程的第二个困难是出于专利制度的因素，那些在追求最终目标方面不甚成功的人总是愿意谈及自己的经验，而那些达到目标的人已转向专利或者一直保持沉默。在该研究主题中这种倾向可能会使人们感到自己是在读一部空洞的文献，其中关键的信息已被删除贻尽。

第三个困难在于工艺过程造成结果的离散性质。我们面临的多变量问题导致的结果常常取决于局部因素甚至非可控的因素。一种材料的性能可能会被报道成具有很好的预期性，重复的实验可以产生重复的结果，但与工艺过程有关的某些文章却给人相反的感觉，即所报道的结果可能是特指某日某种气候条件下在某一实验室获得的结果（因而制造商便不轻易改变其稳定的生产工艺）。试图通过减少变量数来消除离散性从而能够很快减少与实验工艺条件的关联。

最后一个困难在于工艺技能通常是由技术诀窍来表示的，而不是用建立成熟的系统学科理论来表示。读者除了理解之外还在征求如何去做的意见。对结晶学或热力学，编写出优秀的教科书是可能的，并且许多人已经做了，但是关于工艺过程的教科书却要求作者本身拥有大量的经验。技术诀窍是无价的，但是在一本正规的教科书中描述它有时却惊人的简单。

针对这些困难，我们在本卷第一部分及第二部分中做了很大的努力，充分地、符合逻辑地展示陶瓷工艺过程的最新知识。本卷编著者均为其相关领域的

专家，但是，他们仍充分地警觉到有关工艺过程及其描述的困难。毫无疑问，最后一点使得他们成功地将他们从经验中得来的技术诀窍与基本科学理论联系起来，从而使读者综合地了解真实情况，并同时对读者予以指导。

本卷章节的组织是按陶瓷工艺过程从开始到结束的顺序编排的。我们希望这样的编排形式会有利于读者。陶瓷工艺过程本身很容易分成两个大部分，第一部分为高温热处理前或烧成前各步骤，第二部分为各个步骤与陶瓷粉体的预成型体转化为固化产品的烧成相关过程。本卷这两部分的总体安排就是按这一划分编排的。烧成前各工序在本卷第一部分讨论，烧成过程在本卷第二部分讨论。

对烧成前的陶瓷工艺过程，我们关心的是各种添加剂，这些添加剂会使粉体颗粒聚集固结为我们所希望的各种形状的部件并且实现部件内部结构无缺陷。章节的编排根据制造部件的工序。第1章涉及能够区分不同陶瓷类型的显微结构特征。人们希望知道部件的结构目标以便可以设计工艺过程顺序。当部件制造的要求提高时，显微结构特征就越复杂，这特征不仅涉及显微结构，即结构组元如晶粒、气孔、粒间相、界面等在细节水平上详细排列，而且也涉及宏观结构（如复合材料），即部件内部不同结构区的组织。

接下这一章是涉及陶瓷制造的工艺控制，除了用来保证设计的工艺模式是可行和可控的方法论之外，可以把这章看作是整个工艺过程的综述评论。因此，对其它章节和在上下文里设置每一种特殊的介绍都是很好的引言。

随后几章集中在从粉体原料到烧成前坯体各工序中的每一个步骤。最近几年更强调应用精细化学法来制备粉体，并使粉体在颗粒尺寸、尺寸分布、内部结构和特性等方面都可能是均匀的。第3章介绍化学法的概况，为获得优异的均匀粉体，这个方法已得到研究和开发。对已制备好的粉体，表征它们的特性是很重要的，可以采用的各种方法在第4章中描述。

一旦制备好粉体，下一步骤是把粉体成型为所希望的部件，而且有许多不同方法可以选用。在第5章中，用单轴向模压和更先进的等静压技术，来描述干压法成型部件。这是在坯体中非常容易形成缺陷的步骤之一，掌握与控制这种工艺技术是至关重要的。第二种方法是注浆成型。这种方法是把粉体制成悬浮体，然后将料浆注入模具。关于悬浮体的稳定性，在第6章中介绍。注浆成型的优点是当采用熟练的技术时可以使注浆的部件获得好的均匀性。与注浆成型有特殊关联的是在基板上薄涂层的成型，然后涂层可以分离、堆叠和切成分立元件。第7章主要介绍流延工艺，这种工艺对先进的介电元件的制造是很重要的。最后一种方法是注射成型，这种方法是将陶瓷悬浮体注射到成型模具中，这与高聚物系统注射成型方法完全一样。这种特殊的成型工艺为低价制造大体积部件提供非常有前景的制备方法，很可能这种方法的使用在未来的几

年将会得到实质性发展。

粉体工艺过程的最后一个步骤是对已制备好的部件进行评价。表征坯体显微结构的各种方法在第10章中已作介绍。在烧成工艺情况下要去除坯体微观结构中的缺陷是有限的，所以对有缺陷部件的辨别在这个工序中特别严格。

第9章是单独一章，与粉体工艺过程不同，这章涉及到单晶的各种制备方法。对已知具有重要意义的成分特别是钙钛矿系统给予重视。

最后，我要向参加本卷写作的作者们表示敬意，他们面对的任务就其本质而言，必然是复杂的。我对他们让读者能够积极了解这个学科主题的知识所表现的能力和才华感到欣慰。由于作者们的奉献和协作，使本卷各章既围绕主题又具有连续性，对此我深表谢意。同时还要感谢VCH编委Deborah Hollis和Peter Gregory有效地协调了Weinheim的编辑和出版工作。

最后，我还想感谢R. W. 卡恩教授在编辑第17卷（A，B）所起的重要作用。他与他的同事共同负责指导《材料科学与技术》整套丛书的编辑工作。但是在本卷中他所做的工作远远超出指导的范围。在本卷中我自己的工作是建立编写的框架，以及从三个方面来认识和发现作者群，即识别专家，真诚、形象、实际的介绍专家的能力，确立承担任务的意愿。随着编辑工作的进行，原来的写作班子发生了一些变化。这些变化也给R. W. 卡恩教授带来许多麻烦，因为由他负责对这些作者们进行训练、指导、建议、鼓励，甚至有时进行慰问。他的编辑经验在修改论文时得到了充分体现，而且编辑加工诀窍也是促进本卷顺利完成的关键因素。

理查德J. 布鲁克

Oxford，1995年8月

目　录

1 陶瓷的显微结构特征

Roger Morrell
National physical laboratory, Teddington, Middlesex, U. K.
（关振铎 译 桂治轮 黄 勇 校）

目 录

符号与缩语表

A	常数
c	裂纹尺寸
E	杨氏模量
γ_i	韧性或断裂功
σ_f	最终破坏应力
YAG	钇铝石榴石

· p. 3 ·[1]

1.1 引　　言

工业制造的陶瓷产品仅保证几个性能指标，包括：

——材料的几种性能；

——产品的特征；

——零件的尺寸形状，要求的尺寸公差；

——产品的成本。

其中前两项主要取决于所采用的化学成分，以及获得的显微结构；而后两项则是与工厂设备的选择、制备方法的可靠性以及总的工艺有效成本等问题有关。除了主要的餐具和装饰瓷以外（虽然对这种除外还有争议），大多数陶瓷都具有一些技术功能，其中包括某些特殊性能的要求。要满足上述各项要求，必须对获得理想的显微结构特征依次进行化学成分的选择、原材料的选用以及优化所使用的工艺。本章企图讨论所应具有的显微结构特征。在某种程度上讲，这是一个非常复杂又很难统一的问题，但是有一些导向性物理原则，可用以描述材料形成的细节。

为此，本章从下列特性要求或所需性能角度来考虑这些显微结构特征：

——可控的气孔率；

——室温力学强度；

——韧性；

——高温下抵抗形变或蠕变的阻力；

——热震阻力；

——硬度、滑动磨耗或摩擦阻力；

——热导率的控制；

——热膨胀的控制；

——光学功能；

——特殊电学功能；

——特殊磁学功能；

——抗腐蚀性。

上面所列的主要技术特性判据，用以判断在具体应用时陶瓷的适应性。我们设想是针对多晶体陶瓷而言的，而这种多晶体陶瓷是由粉料或其它合适的制造途径制成，而不是指单晶而言。

很清楚，确定陶瓷内部的各种相，最主要的是化学成分，因而显示其各种性能，但我们仅举一些化学成分的例子来说明产品的具体类型，此时，在技术产品中所指的是已具有优化了的显微结构。这样，我们即能讨论不被过多而有趣的实际细节所混淆了的各种本质问题。

在论述上述每种性能指标以前必须先要看看陶瓷显微结构的基本特性。当我们取一

1）为原著页码，仅供参考。——译者注

种或几种氧化物或非氧化物粉料，成型然后经高温工艺固结成瓷时，坯体中单个粒子由热力学的(以及如采用热压工艺，加上力学的)作用，促进其本身产生重排，并连结而成固体，通常这个过程是在有或没有液相存在下由离子移动来完成的。最终结果很少是由近乎等尺寸的多面体颗粒的典型规则排列(图 1-1)，而是受许多因素控制，包括：

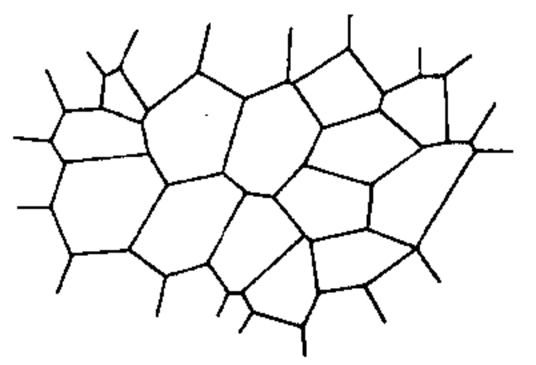


图 1-1 典型单相多晶陶瓷结构，由规则的多面体形晶粒组成

・p.4・

——粉料的化学性质以及总组成，

——粉料的表面化学，

——颗粒形貌(表面积，颗粒尺寸及形状)，

——成型工艺以及所用压力大小，

——固结成瓷所用的热循环，

以及可以被下列显微结构特征所描述：

——每一相的化学成分，

——每一相的尺寸及形状，

——每一相的择优取向(织构)，

——煅烧前成型体(生坯)中作为未填充的间隙而存在的气孔率的减小程度。

客观世界的千变万化给陶瓷制造商制造各种产品提供广阔的选择机会，优化陶瓷显微结构特征的研究成果给陶瓷找到其应用并开拓市场。

1.2 可控气孔率

采用粉体制备工艺来制造陶瓷时，通常在显微结构中会存在残余气孔率。烧结不适当以及晶粒生长工艺过程限制气孔率的完全消失，烧结和晶粒生长工艺都是力图减少外露表面以及晶界的总表面积。然而对某些力学性能来说，完全消除气孔则是所希望的目标。但这未必适合其它材料，例如过滤器、薄膜、催化剂载体，以及抗热震性材料和低热导率材料等一系列其它应用场合。然而，粉体工艺允许我们在固结工艺阶段慎重地避免气孔的去除来控制气孔率。

1.2.1 宏观多孔体

由非规则的相同尺寸颗粒组成的堆积体，留下很大的孔隙体积分数，形成可让流体渗透或含有空气的不规则形状的许多通道。多年来这一原理曾经用于可控过滤或隔热。凡是需要制成坚硬的陶瓷过滤器(Muilwijk 和 Tholen，1989)，都是由大尺寸的颗粒粘结而成，其间的接触点用陶瓷粘结剂粘结，而这里的陶瓷粘结剂本质上可以是无定型体的，也可以是晶体[图 1-2(a)]。粘结相的数量控制了材料的强度，但用少量的粘结相时并不影响过滤器的特性。

用于动力厂或燃烧工厂的陶瓷除尘器是一个有趣的例子(Morrell 等，1990)。一粗糙而多孔的块体用作过滤器壁，并在穿过材料厚度的方向上给予一个低的压力降，当然在使用情况下，此材料应具有足够的强度以支持本身的力学要求。这样，细的尘粒被阻挡住，并

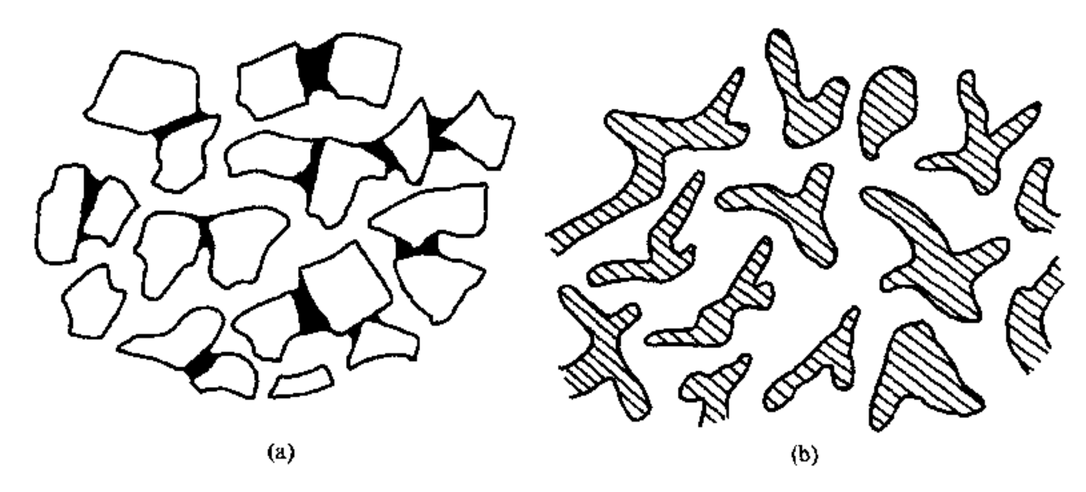


图 1-2 过滤器用开孔陶瓷结构的横断面示意：(a)由随机堆积的少量玻璃或陶瓷粘结(呈黑色)的大晶粒组成；(b)由细粉料混合物发泡后烧结成密实的骨架结构

且材料的表面形成一涂层，它含有更细的气孔。此涂层阻挡住第一层粉尘，这一层粉尘于是自身又成为过滤体。

· p. 5 ·

用以控制气孔尺寸的最容易的方法是控制先驱体粉料的颗粒尺寸，具有窄的尺寸分布的大尺寸颗粒，可以同一些小颗粒掺合在一起，在烧结时后者起粘接大颗粒在一起的作用。大颗粒尺寸遗留下来的通道尺寸，经常是大颗粒尺寸之半。在除尘器例子中，横穿过滤体的压力降是由通道尺寸控制的，也就是受陶瓷体的原先大颗粒尺寸所控制，而并不受粘接相控制。在隔热砖及砂轮的应用中，其附加的气孔率是由坯体中添加颗粒状可燃物，或其它挥发性有机材料而成，诸如锯末。

另一宏观气孔体的例子是冶金过滤器(Minjolle，1990)。主要陶瓷材料设计采用密实细晶粒的，而且固化后具有强度的材料组成，但可控的气孔或通道尺寸则由引用典型的塑料基发泡技术制成坯体形状。陶瓷先驱体粉料保持在泡沫的壁上，特别在泡沫中，每个空腔之间，形成由一定厚度的带所组成的网络。在脱去塑料和陶瓷固结之后，遗留下可控的通道尺寸[图 1-2(b)]。通道尺寸由不到一毫米直到几毫米，可用上法制得。适当地选用发泡剂，可同时制成含有开口的网格及封闭的网格结构，后者对低的热导率起决定性作用。

1.2.2 显微气孔体

与上述相反，显微气孔体通常制备比较简单，不允许在固结工艺之后，其密实度超过理论密度约 90%。这样的产品保持了开孔通道穿透整个结构，然而密度超过此值时，剩余的气孔将不会相互连通。在电气和机械应用上，不希望有封闭的气孔，因为水或尘污的渗透会限制应用；但如果气孔的尺寸是受先驱体粉料性质的控制，则产品可用以制造特殊物体的过滤器。

· p. 6 ·

有时，这种类型的气孔率并不是典型的，特别是在常规耐火材料的产品中(Chesters，1973)。要求大晶粒和耐火粘接相组成的材料要保证在固结时具有最小的尺寸变化、尺寸的稳定性，以及在非常高的温度下仍能维持足够的强度。在成型后的坯体中，这些大晶粒

会限制气孔空间的消除，因为这些大晶粒并不像非常细的具有大的比表面积的颗粒那样的烧结活性作用，结果，大多数块状耐火材料具有开孔结构。然而，从控制热应力损伤抵抗力角度来看，这种构造无疑是有利的。气孔的存在会降低材料的弹性刚度，从引起材料因热应变导致开裂损伤来分析，这种构造可达到的形变能比完全致密结构的要少，此外，气孔还对开裂起着钉轧作用，面这种损伤阻力的提高，正被耐火材料工程师们所寻求。

不少氧化物基陶瓷的有用的贡献是低的热导率。然而，没有对流作用的空气，其热导率更低，因而在低热导率固体的内部包裹空气以得到隔热效果的改进是一个主要措施(Budnikov，1964)。然而，由粉料颗粒制成的固体，其最低可能达到的密度有一定限制，这就是其强度应能满足实际使用时的要求。采用添加空心球(氧化铝空心球，由粉煤灰制成的玻璃状煤胞)，或者更方便地采用细纤维的方法以降低密度获得较好的结果，目前已非常广泛地应用于室温或高温隔热层中。如用于近乎室温环境，还有一种更优良的材料，称为气凝胶(Gowda 和 Harrison，1987；Fricke 和 Caps. 1988；Fricke 和 Emmerling，1992)，它是由二氧化硅和其它氧化物组成的，基本上呈低密度的骨架结构，要求具有坚固的边界所包围，在空间形成骨架。

1.2.3 纳米级气孔体

如果要求控制气孔尺寸到低于微米尺度，则要求有不同的策略。在粉料固结工艺中，非常小的气孔将会迅速消失。这就需要考虑采用特殊的方法以获得需要的气孔结构，以平衡气孔迁移所需的热力学驱动力。通常采用的工艺措施是在低温状态下生成适当的结构，此时气孔消失的速率大大地减小了。例如，用硅的氮化(反应键合工艺)生成氮化硅的工艺，可以用仔细控制原始硅粉尺寸及其均匀性的办法，制成含非常细小气孔的块体。另一种方法是控制气孔尺寸，诸如采用非常细的颗粒表面层，加到预烧过的含粗气孔的块体上的方法，来制造薄膜(Van Praag 等，1989)，或者采用化学气相沉积部分地填充到较粗大的开孔中去，或者用阳极化的铝，在氧化铝中形成特殊结构。

在更微细一些的尺度上，例如沸石族的成员，有称为"原子"通道存在于其晶体结构之中，它能让小的气体分子通过，但大尺度的不能通过(Breck 和 Anderson，1981)。沸石可在制成陶瓷体，或者可用来作为多孔基体的涂层。化学成分用以控制结构类型，因而得到不同尺寸的通道。

1.3 室温力学强度

· p. 7 ·

陶瓷产品的力学强度受其显微结构的缺陷所控制，如果不是指已经在显微结构形成或者被外部损伤时生成的小裂纹形式，当承受充分大的应力水平时，就会在缺陷点或区域使裂纹扩展。在任何显微结构中，强度的优化，要求注意工艺条件使其中的缺陷或裂纹的尺寸及数量尽可能降到最低值。达到这样的目标不同于为了进一步提高强度或韧性而对材料进行改性。

陶瓷中脆性断裂的最弱环概念(Davidge，1979)是指极限破坏应力 σ_f 是由裂纹尺寸 c 以及该材料的韧性或断裂功 γ_i 面决定的。在破坏瞬间

$$\sigma_f = \left(\frac{E\gamma_i}{Ac}\right)^{1/2} \tag{1-1}$$

式中，E 是杨氏模量；A 是一常数，由裂纹的形状所决定，并与外加应力的方向有关。为了得到最高的强度，希望其 E 值和 γ_i 值最大，而希望 c 值最小。让我们分头考虑它们的贡献因素。

1.3.1 杨氏模量

陶瓷的杨氏模量由下列两个因素所决定：结晶相及非结晶相的化学成分，以及总的气孔率水平。为了使 E 值最大，就需要选择晶相本来具有高的模量，还有，特别是尽可能降低气孔率水平。这两点选择的前者是清晰地受材料要求的其它性能特征所限制，但后者在大多数情况下则是所要达到的目标。

1.3.2 缺陷尺寸

陶瓷中的缺陷或疵病呈多种形式，从大尺度的孔洞或分层，有几毫米长，到微米尺度的内部显微结构特征。缺陷越大（或缺陷影响的有效区越大），则其强度越低。因此，在形成显微结构时，强度的优化只能是去掉尽可能多的缺陷，特别是那个最大的缺陷。当存在大的缺陷时，那些同时存在的非常小的缺陷可以认为对强度不起决定性作用。表 1-1 示出不同类别的缺陷或损伤的来源及典型尺度。

• p. 8 •

表 1-1 缺陷尺寸范围及来源

裂纹或缺陷的类型	典型尺寸范围	来 源
分层	1—100mm	干压或排胶，干燥收缩的问题
外加的有机物	0.1—5mm	粉料操作时的沾污
外加的无机物	0.01—1mm	粉料操作时的沾污
生坯加工时的表面层错	0.01—0.05mm	粘结剂强度不足以承受加工
团聚体引起的孔洞区	0.03—1mm	粉料粘接物太硬，干压时不能被压碎
单个的气孔群	0.001—1mm	压实粉料的不均匀性，烧结不完全
大型晶粒	与显微结构尺寸有关	原材料的分选及加工工艺，化学合成，熔烧过热
机械加工的损伤	0.001—0.5mm	采用过于粗大的金刚石磨料进行磨削，或进刀深度过大
晶粒尺寸	0.0005—1mm	粉料的化学及物理因素，煅烧因素

在陶瓷产品中允许存在的缺陷尺寸，随产品使用目的而变。而不同使用目的，要求其强度水平不同。对于要求材料仅具有中间偏低的强度，如在耐火制品中的应用，经常地强度是受大颗粒之间的有效粘接力控制，而另外那些因素如颗粒尺寸，以及总气孔率（0%—40%）则不起作用。非内部的缺陷，诸如外部沾污物，它在高强材料中控制强度上起决定性作用，但常常被认为对安全性可以忽略，特别在粗晶粒产品中。

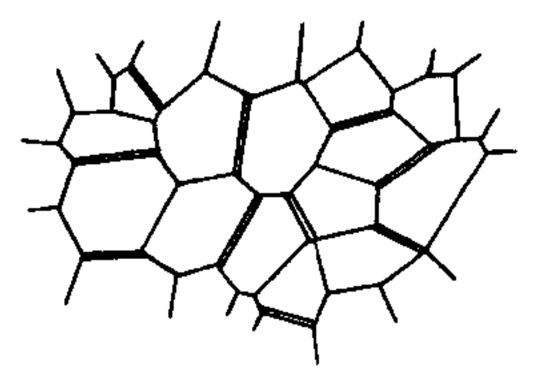
当要求中等强度水平时（典型的是 100—400MPa），去掉较大的缺陷是必要的，但通常小的缺陷可以允许存在。例如，抗弯强度达 300MPa 的高铝陶瓷，尽可能多地除掉总气孔时，其强度及弹性模量可以提高，但通常要存留百分之几的气孔，无法根除。强度倾向于受颗粒尺寸的控制而不是小于约 10μm 的气孔，除非气孔形成群体（即成因于多孔接缝或聚集体）。试图去掉少量的微小尺寸的气孔是不值当的。

对于超高强度的材料（例如超过 400MPa），要尽可能降低其缺陷或裂纹尺寸，要适当地注意选择原材料及其工艺制备条件。采用清洁工艺制备条件，使得没有外来的物体掺进

批料中，从而强制性的减少沾污的危险到最低的程度。甚至要避免磨球的碎屑掺入，必须考虑采用烧制产品做为工艺设备的抗磨耗表面。如果加入粘合剂，则其不应形成坚硬的团聚体，而在坯体成形时不易压碎，或者它在焙烧时不像其周围材料收缩那么大，必须控制化学成分以达到接近于理论密度的程度，以使残余气孔率最小，而维持其最大的颗粒尺寸受到控制。最后，达到高本征强度，不要因冷加工工艺上的失误而产生表面裂纹，致使其崩溃。事实上，上述现象是任何陶瓷产品都应注意的基本限制，无论在成型至最终尺度以及尺寸容限上，在移动时或在使用时都要注意。

先进陶瓷的物理完整性，或者许多其它因素对完整性的贡献，当其制造加工时，要避免那些反常的缺陷，因而本质上是受气孔尺寸以及颗粒尺寸联合因素所决定。为了获得均匀的，具有坚固特性的，颗粒尺寸均匀的以及气孔率最小的(最好使气孔尺寸比颗粒尺寸要小)实际目标，要从多方面情况来保证。即使这样，晶粒本身作为基本限制而起作用。晶界可视为一种缺陷，见下述的例子：

·p.9·


图 1-3　如图 1-1 但在某些晶界处有显微裂纹，这是由热膨胀失配所致

1. 一些情况下，缺陷做为一种裂纹存在于未受应力的材料之中，简单说是由于相接触的晶粒不具有同样的结晶学取向，或者这些晶粒或晶界相的化学成分不同、结晶学不同导致热膨胀系数不同的结果(Davidge，1982)(图 1-3)。图中可看出，当与热膨胀失配有关的弹性能超过晶界断裂所需的能量时，产生显微裂纹。例如粗颗粒氧化铝瓷、钛酸铝瓷、二钛酸镁瓷(Kuszyk 和 Bradt，1973)，还有β锂霞石($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)。减小晶粒尺寸时可以使上述效应降至最低，虽然这不永远是可能的，特别当需要保持其它必要的性质时(如在钛酸铝中保持低的膨胀系数)。

2. 在陶瓷中，当煅烧之后冷却时，在一些情况下，由于相变而产生在晶粒之间的显微裂纹。一典型的例子是在通常含硅瓷器中看到的石英相变(Kingery 等，1976)。但是在用不稳定氧化锆作为增强剂使用的许多不同类型的先进技术陶瓷中也存在过。强度的优化无疑要求用这种相变来控制或抑制。

3. 通过研磨剂进行表面加工去除那些由于刨削或铲凿等工艺产生显微裂纹所形成的物质。这些微裂纹深及材料块体的内部，其深度取决于表面加工时所加的力及材料的韧性。可以想象其中一个限制其损伤深度的因素可能是晶粒尺寸，譬如说此值超过 5μm。文献中有不少论证，说明致密、单相陶瓷，其抗弯强度(用机加工制成的试棒测出)与 $c^{-1/2}$ 成正比，正如前述 Griffith 方程(1-1)所示(Davidge，1979)。可以认为限制损伤的深度应小于晶界尺寸，即适合显微裂纹的尺寸。晶粒尺寸比 5μm 还小的场合，损伤似乎更多的跳过几个晶粒尺寸，而 $c^{-1/2}$ 的关系将不再适合了。

总之，对强度的首要显微结构目标必须是使所有类型缺陷，其尺度及数量尽可能降低，包括气孔、过大的晶粒、加入添加剂以及加工损伤。第二点必须控制相含量，晶粒形状，采用任何一种合适的增强剂，同时提高其韧性。关于这一点，在下面将论及。

1.4 断裂能

· p. 10 ·

陶瓷的断裂与其相组成密切相关，在某种程度上还与晶粒结构有关(Davidge，1973，Evans，1988)。具有无显微结构特征的玻璃，在抵抗小裂纹的扩展上表现出非常小的阻力，因而具有低的韧性。实质上，晶体显微结构要想让它穿过晶体(即穿晶)断裂[见图 1-4(a)]也表现出较低的韧性，比沿晶界(沿晶)断裂的韧性为低[图 1-4(b)]，因为，前者的晶界对裂纹的扩展提供较少的阻力；而后者的裂纹扩展，当其延伸到一个晶粒面的尽头时，必须转向一个新的方向而呈折线状，因而增加了额外的阻力。这在多晶材料中是一个典型情况的简单回顾。实际上，显微结构可能同时受化学成分及实际相结构的影响，而使其达到尽可能大的韧性(Clarke，1992)。无疑地，这是今后许多年连续不断的研究课题。

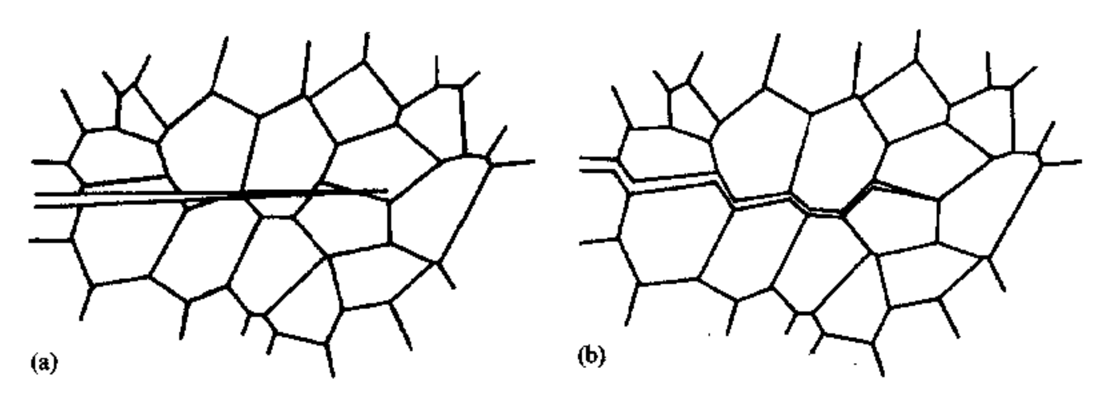


图 1-4　穿过图 1-1 所示结构的脆性断裂：(a)穿晶断裂(强晶界，弱的晶粒)；(b)沿晶断裂(弱的晶界，强的晶粒)

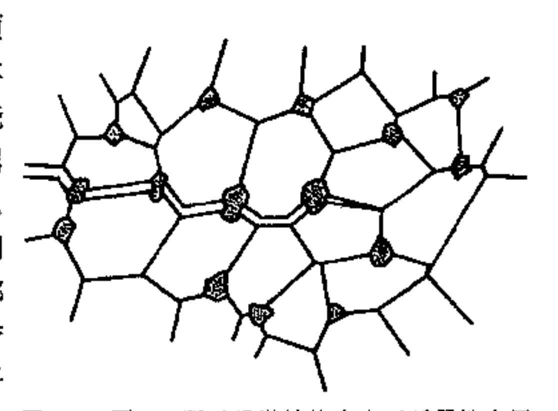


图 1-5　图 1-1 所示显微结构上由于延展性金属颗粒桥接了断裂二表面引起的增韧。此效应导致随着裂纹长度的增加，开裂阻力也增大了

为了阻碍微小缺陷发展成为裂纹，必须在其扩展途径上设置障碍。在陶瓷—金属体系，例如硬质合金或金属陶瓷，金属相把陶瓷颗粒粘结在一起，用来保证断裂中包含金属相的塑性变形，从而吸收相当一部分断裂能。事实上，金属的韧带常常在断裂剖面上看到(图 1-5)。然而，在全部是陶瓷的体系，即全部是脆性体系，我们就不能利用塑性变形韧带的作用了。韧性的提高需要裂纹偏离二维平面状态而使吸收断裂能的增大。我们已经知道有些粗糙断裂表面成因于自然显微结构裂纹是沿晶开裂的，但我们还要寻求促进或者进一步的断裂面的偏离，或者在比直接裂纹面更宽的区域内产生更多的损伤；或者我们能使开裂更难一些，例如保证脆性韧带遗留在未开裂的地方，或横过断裂面的韧带起楔子的作用(图 1-6)，或生长长条状的晶粒。采用高强的晶须来增强(Becher 等，1986)，可能是一种最有效的方法。此概念示意于图 1-7 中。

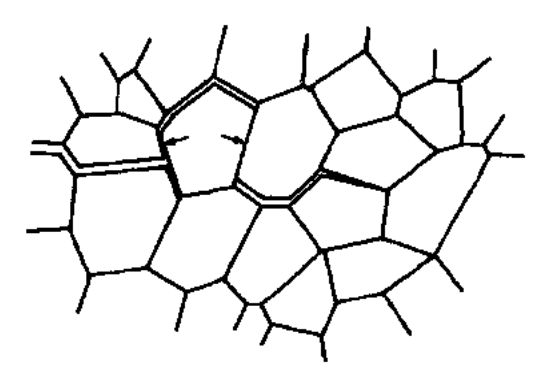


图 1-6 正如图 1-4(b)所示,但由于残余桥接颗粒引起不完整的裂纹面的分离。此效应起因于随着裂纹长度的增长开裂阻力也增大所致

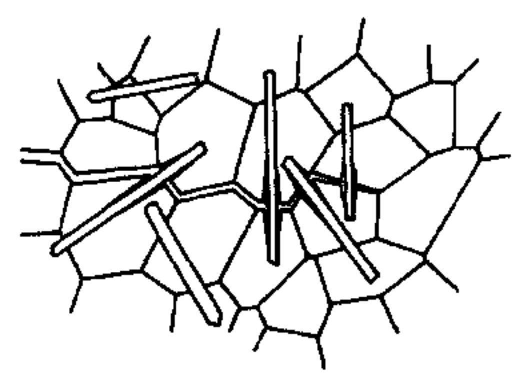


图 1-7 正如图 1-4(b)所示,但由于晶须增强体或针状晶粒能桥接于裂纹之上,阻止其扩展,随着裂纹长度的增加,断裂阻力也增大

· p. 11 ·

近几年来有不少研究深入到增韧机理,提出了较好的认识和理解。然而,用这些方法增强的程度很少超过非增韧结构的两倍,只有用长纤维(Marshall 和 Evans,1986)增强才是唯一的例外。再者,引入大的足以产生表观韧性的提高的显微结构特征,常常会因引入较大的本征缺陷而产生“不良的”显微结构。这会导致损伤的高容限,但平衡时,极限强度很少得到改进,与细晶粒未增强结构相比,强度常会降低。

另外一种提高表观强度及韧性的方法是利用膨胀相变。典型的例子(Green 等,1989)是非全稳定二氧化锆在烧成降温时,由四方相变成单斜相的相变。倘如其颗粒尺寸足够细小,则其相变会因周围基体的制约而不能发生。因此,在氧化铝含有细粒分散的氧化锆颗粒时,氧化铝通常会阻止相变的产生,但是接近于裂纹附近或自由表面附近,相变则不受阻碍(图 1-8),这就产生使得这些裂纹面成为受挤压的效应。任何想要扩展的裂纹因而必须克服这个压应力才行,这样就使得表观韧性的提高。强度也会改善,是因为受压区趋向于限制裂纹从块体的及表面的缺陷发展。一些材料依仗着这个原理可能达到(σ_f>1GPa)最强的强度。在显微结构尺度的另一极端情况,粗晶粒的耐火材料,其强度及断裂阻力也能用这个原理加以改进。甚至当晶粒的相变已经出现,结构上已发生显微开裂时,表观韧性仍可改进,这是由于裂纹延伸已经转向和裂纹被晶粒钉扎所致(见图 1-9)。

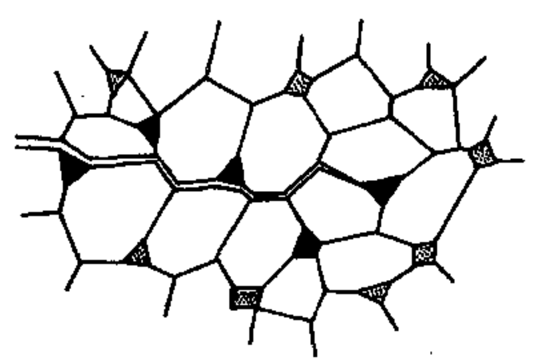


图 1-8 正如图 1-4(b)所示,但与氧化锆颗粒联合作用,它们靠近裂纹面处发生相变,致使裂纹尖端承受压应力

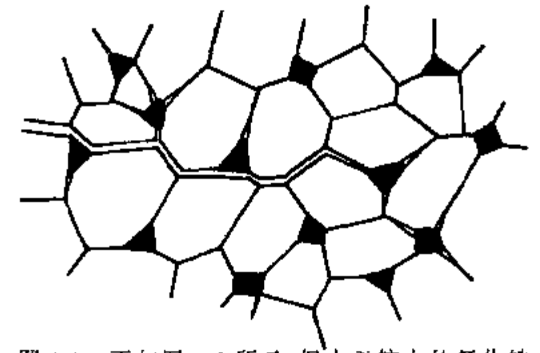


图 1-9 正如图 1-8 所示,但由于较大的氧化锆颗粒,在陶瓷从焙烧温度冷却时已经相变,当裂纹开裂接近这些颗粒时,基体趋向于开裂,形成微裂纹,吸收附加的能量

• p. 12 •

近来，研制出称为“纳米复合材料”陶瓷受到关注，这种材料是具有非常细小尺寸的颗粒增强的显微结构(Nakahira 等，1989；Niihara，1992)。对显微结构可以有几种类型(图1-10)，但是，其中典型的是尺寸在 50 到 200nm 之间的坚硬颗粒，典型掺入量为 10—20 体积百分数，并要求均匀分布在整个基体相之中。在块体内和晶粒边界上都是如此。理想的话，在烧制中淀析物必须在基体相中不要生长，以便使其保留增强作用。有限的论证表明，在有些材料如 SiC 颗粒增强氧化铝瓷已达到非常高的强度。然而现实报导中证据尚不充分，一个基本思想是尝试用细尺度的障碍物来限制裂纹状缺陷的生长，而障碍物因与基体有热膨胀失配而产生局部压应力场，以使裂纹生长遇障碍而受到钉扎作用。主要的问题是应达到下面要求，即所选工艺方法所形成的显微结构应避免形成团聚体，特别是亚微米级的粉料。在上述例子中，需进一步采用高能搅拌磨以获得所需求的增强相粉料在基体相粉料中的分散度，而混匀的粉料则应在热压成型中致密化但限制其晶粒的长大。这种生产方法的有效价格目前仍靠不住。将来的发展需要集中于用增强质粒子直接掺入基体粉料的方法，而不是试图在以后混匀它们，这就要求一个集合的方法来生产粉料，以及显微结构设计。对显微结构的理想目标并无一定之规，可能与其相成分有关，但保持一均匀分布的纳米尺度的增强相无疑是一个主要的因素。

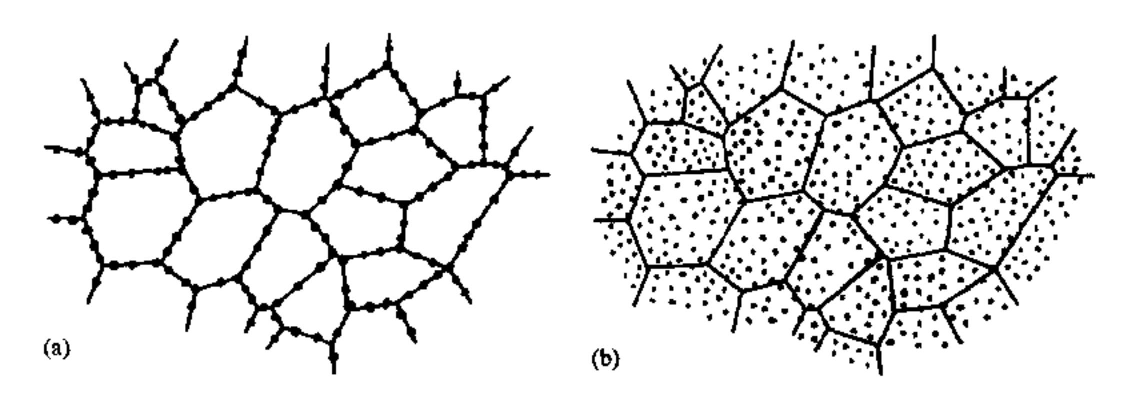


图 1-10 提供纳米相增强体的一些概念的两个例子：(a)纳米尺寸的粒子偏析到晶界和在晶界上生长，帮助抵抗晶界的断裂；(b)纳米尺寸的粒子，它们广泛地遗留下来并分散到整个晶粒之内，以改进抵抗穿晶断裂的能力

• p. 13 •

直到现在，从所讨论中明确看到，除了长纤维增强之外，韧性的改进仍受到限制。韧性主要地受材料中各相之间的空间分布所决定，因而受材料体系及所用工艺方法而定。目标要考虑下列一个或更多的因素的作用则不会出现不相称的折衷强度：

——裂纹开裂途径的偏转；

——在受压应力场处，裂纹生长的钉扎；

——裂纹因受未开裂韧带的桥接；

——在主要裂纹周围出现微裂纹时的能量吸收；

——使开裂面受到挤压，亦即相变膨胀。

大多数进行的研究工作主要在受力的材料方面；但仍有一定可能是在功能电子陶瓷和改进力学性能及可靠性方面使用该技术。

1.5 抗高温变形性

材料抵抗高温变形的能力，对其看法，与对常温强度的看法相当不一样。实质上看，所有接近自然的显微结构特征从量纲上看必须是稳定的，而且不因任何机制而变形。当然，即使大多数耐火材料体系也有一个允许的上限温度，而这是由材料在足够高的温度下晶体内部离子相互扩散的自然趋势所造成的。

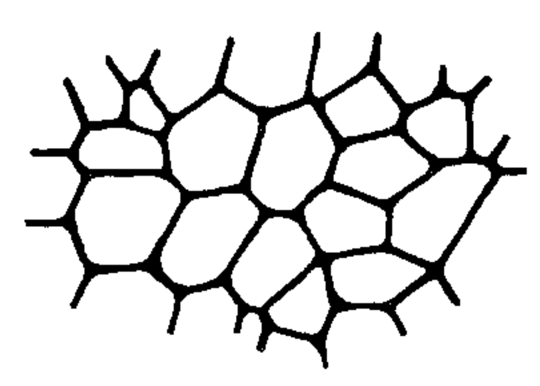


图 1-11 正如图 1-1 所示，为典型的含有连续的第二相的陶瓷显微结构，这些第二相在烧成温度下呈液相

作为一个一般的法则，晶相抵抗永久变形的能力要比无定型相为大。因此，我们首先的目标应是减少无定型相(Lange，1978)。然而，说话比做出来容易，因为许多体系均含有足够的杂质而形成分凝的第二相，而存在于晶界之中(图 1-11)。既然这些无定型相通常能够很好地润湿周围主晶相，如此形成的晶界的表面能通常要比晶体与晶体之间的边界要低，因而这种无定型相成为连续相连通整个显微结构，即使如此，它仅需要少量即可形成连续相。它能在高温下使晶粒滑动以控制高温变形。严格控制体系的纯度，是控制这种相的发生所必需。一典型的例子是热压氮化硅的耐火度的研究，在最近三十年间得到不断地改进(Lange，1983)。早期的说法是制备时加入 MgO 做为热压助剂，通常用量高达 5wt%，导致形成 $MgO \cdot SiO_2$ 玻璃相，它与其它杂质如氧化铁等在一起在体系中形成晶界相，整体的变形甚至在低达 900℃的温度时即可测得。注意力应集中在氮化硅的纯度，集中在第二相的形成状态以及热处理促进其结晶化，研制出抵抗高达 1400℃下的变形能力的材料。

·p. 14·

在原有第二相存在的情况下，如果仅允许在合理的低温进行工艺处理，第二个目标则是利用控制其化学组成及烧成条件的方法企图开发连续的晶粒—晶粒键合以达到耐火度的要求。某些高铝瓷在含有 $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 无定型相下得到晶粒—晶粒的键合，具有抵抗 1300℃下变形的能力，在该温度下，无定型相已能充分迁移(Morrell，1987)。

另一方面，晶粒会因温度超过正常值而异常长大。晶粒本身的变形速率，或甚至在晶粒相接处局部适应的变形速率，通常反比例于晶粒尺寸的幂函数。晶粒尺寸的增大因而减小了变形速率。粗颗粒的氧化铝瓷用做高温工作管及热电偶保护管，其使用温度比用细颗粒瓷能达到的温度富余很多。重型耐火材料含有大颗粒碳化硅、菱镁矿、氧化铝、莫来石等，比细晶粒同成分耐火材料提供高得多的尺寸稳定性，倘若它是以相同的耐火材料很好地粘砌在一起的话。

1.6 热震阻力

对热震阻力提供一个唯一的显微结构指标是困难的，因为“阻力”的定义有许多需要涉及的因素在影响它(Hasselman,1970)。致密而高强的陶瓷受到严酷的温度改变速率或者严酷的温度梯度时，抵抗陶瓷的开裂的能力，主要取决于强度与弹性模量的比值和热膨胀系数。后者由化学成分所决定，在一些情况下，显微结构对其影响很小(见第1.9节)，但前者所说的比值可按第1.3节讨论的方法，相对于弹性模量来说，用保证其强度最大的办法来使比值最大。如果主要的判据是抵抗热震损伤，则裂纹的扩展在以消耗强度为代价而提高了韧性的情况下得到了阻止(Hasselman,1969)(正如第1.4节所指明的)。另外，在强度较低的耐火型材料，热震阻力倾向于受气孔率及气孔尺寸分布的控制，正如第1.2节讨论过的。

因此，显微结构特征的要求根据性能需要是有所不同的是多方面的，不过与产品的其它要求相比，热震阻力对结构特征的要求相对次要一些。

1.7 硬度及抗磨耗性

陶瓷材料一般比大多数金属合金要硬一些，因此在工程上取得多种用途，适合应用于抵抗腐蚀或滑动磨损的场合。正如热震阻力一样，从选择化学成分及结晶学开始，给出一个唯一的与显微结构特征相关的性能指标是比较困难的。

·p.15·

1.7.1 硬度

硬度是用某种形状的压头进行材料表面压入实验，记录在局部压力下压入形状来测得的。抵抗用一压头压入材料的阻力受材料结晶学的影响要比显微结构本身的影响更大，虽然能够容易地证明，消除气孔率是一个合乎需要的目标，以便使给定材料类型具有最大硬度。因此，热压完全致密的氮化硅与细颗粒的、开孔的反应烧结氮化硅相比，虽然起始化学组成及相组成一样，但前者的硬度要大得多。还有，玻璃相通常认为比晶相的变形要大一些，因而消除玻璃相，或至少大量减少其体积含量百分比，也是考虑的一个目标。一个例子是高铝陶瓷，商用材料，含有第二相，通常其是玻璃相，且体积含量为0—40%，则相应具有宽广的硬度范围(Morrell, 1987)。

然而，还应记住，虽然硬度通常是一项影响抗磨耗性的指标，但其自身并不控制抗磨耗性，而后者是一项相当复杂的陶瓷的“性能”。

1.7.2 滑动抗磨耗性

当两个块体相对彼此滑动时，它们之间以少量粗糙点相接触，接触压力非常高，会产生局部高温。在这种情况下，从两个接触表面磨掉材料的抗力，随实验的力学及化学条件而变化。如果磨耗抗力由于采用某些化学反应形式而加大的话，单独硬度本身并不能防止磨耗。一个简单的例子是导向器。一个运动的线完全可能是研磨材料，因为采用了纳米尺

度的坚硬颗粒填料，它能使导向器的表面慢慢地磨去材料。当接触条件本质上是惰性时，磨耗的机制在原子层水平上可能是很慢的磨损。如果周围环境在提高了的接触温度及压力状态下对接触表面起反应，磨损的速率可能提高很多。因此，碳化硅必然对这种类型的磨耗具有非常高的抗力，但是实际上，有空气的存在，因而在表面上产生一薄的，可能为纳米厚的氧化硅层。这一层比碳化硅软很多，非常容易磨掉。大气中的氧能够使碳化硅再氧化，因而产生比根据硬度预测相对高的磨耗速率。由于这个理由，非氧化物陶瓷至今仍未发现应用于制造导向器(Ramscy 和 Page，1989)。更进一步说，导向器需要具有宏观光滑表面，含有凸出的光滑的圆颗粒，使其与螺线的接触面积尽可能小。这样要求的表面显微结构目标，通常只能选氧化物陶瓷，通过整形和精加工到最终的尺度，然后再一次焙烧以促进“热浮雕”的形成。其整体的详细显微结构并不是恰当的，但它可能形成这种“光滑”表面则是精密的。

· p. 16 ·

在磨耗条件下，化学改性层的存在并不永远提高磨耗速率(Gee 等，1989)。在一些滑动磨耗情况下，存在稳定的“摩擦化学”膜层，能帮助润滑界面，或保持磨耗体之间分开，或增加有效接触面积，因而降低摩擦力。稳态膜的制造，明显地与显微结构有关，特别是产生摩擦化学膜的物质的分布。一些例子包括：

1. 应用于潮湿条件下的氧化铝陶瓷，在室温下产生氢氧化铝的膜。

2. 高温下的润滑。存在足够量玻璃相会产生液体膜润滑剂，例如在某些高铝陶瓷中。另外，非氧化物的氧化如氮化硅能产生这种膜(Gee 等，1989)。

3. 氧化铝中含氧化钛或氧化铬。相应氧化物制成的润滑膜能帮助降低摩擦力。这类材料可以包括在整体材料或用离子注入法制成的嵌入层。

4. 润滑介质引入显微结构中起联合作用。一些例子包括石墨、二硫化钼和氮化硼。

在许多工业上滑动磨耗条件下，例如在化工厂中泵的传动轴密封圈，接触荷载很高。密封的对立两个面间倾向于被研磨成镜面，常见的是碳密封件。对于密封材料，要求高的显微结构特征是：(1)能够研磨或抛光成高质量的光洁度；(2)选择合适的化学成分和相成分以便在磨耗条件下抵挡环境的化学作用。在大多数陶瓷类型中，前者要求并不难达到，因为很小气孔率值并不能妨碍达到高质量的光洁度。倘若材料具有足够的强度及硬度，在许多类型的材料中，就没有实际困难来达到这个要求。后者对性能要求较高，将在第 1.13 节中用较多篇幅来讨论之。

在固定摩擦或滚动摩擦的磨耗条件下，或者被坚硬颗粒撞击而形成磨蚀时，硬度及断裂韧性倾向于成为控制性参数(Moore 及 King，1980)。高硬度抵抗磨料颗粒压入材料，或限制犁槽的能力，而高断裂韧性限制了从这样的接触中发散出来的裂纹的延伸。在这两种情况下，两种性质都限制了材料磨耗掉的速率。除了选择晶相以外，显微结构上的目标是去除气孔率和软质的第二相，面韧性的优选并不兼顾密度及强度这两方面。

1.8 热导率

热导率直接受显微结构特征约制。热导率是由现有各相的结晶学性质来决定，还受各相的物理排列的影响。其性能指标可能很高或者很低的热导率，影响因素的规律每一项要

求都不一样。

1.8.1 高值热导率

• p. 17 •

除了按本征的高热导率选择晶相以外，像 AlN，BeO，SiC 或各种硼化物（当然要注意，在许多陶瓷材料中，选择热导率受温度影响较大的品种），去掉大多数气孔率，还要注意制成这种材料的方法。通常，需要添加某些第二种化学物质以便促进烧结及控制晶粒尺寸。这些物质将倾向于降低热导率，或者产生具有低热导率的其它相。尽量减少添加剂是主要的显微结构的特征。

因而，硅酸盐相加入到 BeO 中会强有力地降低了热导率，特别是在温度小于 200℃时，需要尽可能地避免这样。在 AlN 的情况中，在过去 10 年里有许多人研究过这种材料，确实提高了热导率，比 BeO 能达到的数值还高。主要的问题是 AlN 保持不含氧是困难的，还有在煅烧工艺上需要一种烧结助剂，以获得致密块体，以上两项对提高热导率是不利的因素，从显微结构上看都应去掉不用（Rüssel 等，1991）。

在一特殊情况下，反应烧结碳化硅采用渗入硅的工艺，第二相是残留硅，它具有非常高的热导率。虽然对强度、韧性及抵抗高温的作用都有不利影响，但是其增大了游离硅的含量，从而能够大大地提高了产品的热导率。

1.8.2 最低热导率

在按照本征的低热导率来选择材料之后，再考虑引入尽可能大的气孔率，在材料中遗留尽量少的固体接触路径，从而降低整体热导率。当然，这也许要采取与其它要求折衷的办法，而其它要求像强度或硬度，气孔率水平的控制，对这个问题例子是用于喷气发动机部件的热障涂层。这种涂层的首选材料应是具有充分的耐火度，选用具有本征低热导率的二氧化锆。然而在火焰喷射工艺期间只有有限的气孔率掺入，否则此涂层将不具有足够的力学性能来抵抗热气体的烧蚀作用。在喷射工艺中，形成一些透镜形的气孔，以尽可能地降低热导率。

做为一般的法则，细尺度的气孔比较大气孔能更有效地降低热导率，因为含有较大气孔的材料会允许所含气体有对流传热效应。含气孔量越大的结构，其热导率也越低。在一个可以用手拿动的坚固固体中，可能达到的最大气孔率水平约为 80%，低于此值时，则成为易碎的，除非它成纤维束的形式（Pratt，1969）。纤维毡、纤维编席或真空处理的型材等能具有非常低的密度，因而具有非常低的热传率，只有用特殊形成的粉料，以及用象气凝胶那样的材料，高度易碎的干燥充气的凝胶结构需要盛在坚固容器内才能得到较好的低热导率。

1.9 热膨胀

初看起来，并不是有许多机会通过显微结构的控制来影响陶瓷的热膨胀行为，但是的确有不少按照特殊目的的要求能够被开发出来：

·p. 18·

1. 表面压力:陶瓷零件可以籍助于令其表面故意制成承受压力的状态而达到强化目的。在部分稳定氧化锆的情况下,采用了相变;但在其它场合,在表面处形成不同的低膨胀相而发挥其优点,例如在氧化铝的表面形成堇青石或莫来石(Kirchner,1979)。而显微结构上的目标则是控制局部的化学成分,不要影响整体材料的成分。

2. 超低膨胀材料:许多具有低膨胀的产品只是依赖陶瓷内部各相高度的结晶的各向异性,导致从烧成温度降温时微开裂而产生此性质。钛酸铝以非常细的晶粒形式产生,如果不允许显微开裂的话,具有高的热膨胀系数。当出现显微开裂时,在每一晶粒中,高膨胀的方向因邻近颗粒是在其它方向定向而缩小掉了,因而减小了此方向上的膨胀效应,也就减小了净膨胀系数。其结果是材料具有低的强度(因为有显微裂纹),但是具有非常小的膨胀系数,这种材料适合应用于要求热震阻抗最高的情况(Buessem 等,1952;Byrne 等,1988)。

第二个例子是在锂辉石($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)及锂霞石($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)陶瓷。在这种情况下,平均膨胀系数是低的,但是各向异性是如此严厉,因而有用的产品不可能用常用的陶瓷工艺来制造(Gillery 和 Bush,1952)。然而,采用玻璃陶瓷工艺,由前驱体玻璃生长的这些结晶相的晶粒尺寸,能维持亚微米级长度,并可以维待合理的强度(McMillan,1979)。

3. 热膨胀的匹配:在许多工程应用中陶瓷与其它材料特别是金属在热膨胀上的匹配是必需的,尤其当生产真空紧固密封时。控制金属的热膨胀系数到所需数值是可能的,特别在镍铁钴合金系,但是这样的金属的膨胀性能做为最终应用尚显不足。在这种情况下,陶瓷可以调整膨胀系数使之与金属相配。玻璃陶瓷技术提供一宽广的可能范围,采用硅酸盐相,甚或采用氧化硅本身的相变,亦即方石英的 α/β 相变(McMillan,1979),其膨胀系数范围从$(-2—20)\times10^{-6}K^{-1}$。如果晶粒尺寸非常小,本质上是亚微米级,在产品中,单独的相之间允许有很大的失配,因为没有发生力学性能上的损失。如果采用的是晶粒尺寸相当大的普通陶瓷,则在各相的混合物中,其膨胀系数有很宽的失配范围,必须避免这种混合物,因为其力学性能将会是可疑的。

4. 各向异性的热膨胀:正如上面揭示的那样,一个由各向异性的膨胀特性的晶粒组合起来的多晶体,产生高的晶粒之间的应力,可导致产生显微开裂甚至失败。采用合适的原材料和工艺技术,在某些材料中可能使晶粒按共同方向重排。在氧化铝陶瓷中,采用挤出法生产扁平状氧化铝粉料工艺,其定向排布的晶粒在其后煅烧晶粒生长时并不会失掉排列定向性。这就会减小晶粒之间的局部内部热应力,这一点曾经说过与力学强度的提高有联系(Clinton 等,1986)。其它一个例子来自车辆废气催化载体蜂窝块体的热膨胀特性的文献(Lachman 等,1981)。选择一种片状粘土,在挤出混合后,让堇青石晶粒定向,然后去烧制。其产生的显微结构具有各向异性的热膨胀系数,其在需要的方向上的热膨胀值低于平常的随机选择的多晶体的数值(此需要的方向即指蜂窝墙面的方向)。

·p. 19·

在这些情况中,每个的热膨胀特性与晶粒尺寸及定向性相连系,必须通过设计合适的显微结构来开发它。如果热膨胀特性指标已设定,通常就可以选择合适的晶相以及(或)玻

璃相以满足要求，从而开发出合适的显微结构。

1.10 光学功能

1.10.1 透明度及半透明度

许多氧化物及非氧化物陶瓷在光学上说是透明的，如果不是在可见光区，就是在红外区是透明的。透光特性是由产品中各相的基本结构控制的。对于高的透光水平，应避免辐射散射，本质问题是所有气孔的消除。因此，钠蒸灯管壳即用非常高纯的氧化铝（避免出现光学上失配的第二相），然后煅烧以去掉大部分气孔（Hing，1976）。残余乳白色是氧化铝中每颗粒光学上的各向异性所致。从结晶上来看，立方晶系的材料不具备这种各向异性的性质，因而适用于窥窗材料，该处要求聚焦，理想材料如 MgO、镁质尖晶石以及 YAG（钇铝石榴石）。

1.10.2 色彩

在许多情况下，色彩仅仅是宇宙争论的问题，主要用于产品的识别。仅有很少的情况下，在技术理由上才真正需要控制颜色，色彩主要是由材料结构中存在的杂质的种类而产生。一些材料象氧化铝及氧化锆，通常是白色透明的，呈单晶形式，由许多过渡金属或稀土元素通过形成色心而呈现色彩。如果需要控制色彩，产品中的杂质必须充分控制，以得到重现性的要求。

1.10.3 发射率

表面吸收以及再发射能量的能力，主要受化学成分及表面结构所控制，通常是波长及温度二者的函数。许多陶瓷在低温下表现出高的发射率，随着温度的提高，发射率也减小。如果要求在高温下仍具有高的发射率，通常需要掺入其它化学物质到显微结构之中，而后者应具有热稳定性，并能给出所需要的光学性能。例如，有效地增加白色氧化物在高温下的发射率，可采用掺入显色的氧化物以达到目的，例如各种过渡金属氧化物。此外，达到表面织构的效果与整体显微结构有关，能起相当重要的作用。一个含有许多多余气孔的表面，比一平而无特色的表面具有更高的发射率。定义特殊的显微结构特征是困难的，而且随其它限制而定，例如耐火度及操作气氛等。

1.10.4 特殊光学功能

• p. 20 •

特殊功能，例如在施加电压梯度下改变光学极化的电-光效应，也和显微结构特征有关，不仅获得合适的透光特性，而且还能从特殊的化学成分中选出正确的电-光功能填塞物（Haertling，1988）。大晶粒尺寸、零气孔率，同时避免掺杂物在晶界出现淀析是很关键的。对氧化铝基或氧化钡基的材料，特别需要控制总组成和烧成条件（见 1.11 节）。

1.11 特殊的电功能

为了在陶瓷材料内产生一特殊的电功能，首先应该研制适当的化学及结晶学以产生所需的效应。也许一般显微结构目标只是尽可能低的气孔率，以便能够获得最大的力学可靠性，以及最大的抵抗介电击穿的能力(见后)。所有其它的目标都是特定的最后功能。

有许多实例说明控制性能才是根本的，这些例子见表 1-2 所列，同时列出相应的显微结构特征。表中列出主要相的化学组成，其中可能会有不同的掺杂物以达到所需的功能。举例中还包含在钛酸钡电介质中用掺杂物以控制介电系数及其温度系数，以及有效操作的上限温度(Herbert，1982)；还有用钙或锶掺入铬酸镧中来控制电导率(St-Jacques 等，1974)。这两个例子中，注意到一个重要的因素是在材料制成过程中，烧成中挥发的危险。一些化合物像 BaO，PbO 及 Cr_2O_3 在烧结电子陶瓷所需的温度下具有相当大的蒸气压，通常需要添加比在最终产品所需这些化合物更多的份量以补偿挥发的损失。如果不能很好的控制挥发，挥发掉太多或太少，则显微结构中将含有依次过少或过多的这种成分，从而改变了性能。理想的显微结构很难获得，而是在截面上产生成分的梯度变化(深及 1mm 多或者两倍的层厚)。

• p. 21 •

表 1-2 电功能的显微结构特征

功能或性能参数	性能范围	显微结构特征目标
高相对介电常数	>100	控制成分；通过晶粒尺寸控制畴尺寸
中等相对介电常数	6—100	不规定目标
低相对介电常数	<6	选择化学成分
介电系数的温度系数(即温度补偿)	—	控制所选用的相成分，采用负温度系数和正温度系数混合达到
低介电损耗	$\tan\delta<0.001$	控制化学成分，特别是杂质含量，使玻璃相最少
高的电击穿抗力	$>10V\cdot mm^{-1}$	气孔率最低，杂质最少，特别是碱类
高电阻率	$>10^{12}\Omega\cdot m(25℃)$	杂质最少，特别是碱类
低电阻率	$<10\Omega\cdot m(25℃)$	控制掺合物数量及其分布，避免玻璃相以其形成单独颗粒
非线性电阻率(敏感电阻，热敏电阻等)	—	控制掺杂的数量及分布，特别是晶界层
超导性能	高临界电流下的零电阻	控制相成分，杂质在晶界处，晶粒的相对取向性
离子电导(燃料电池，敏感元件等)	—	控制杂质，最小的淀析在晶界上，但应保持掺杂，控制缺陷集中度，低气孔率，控制晶粒尺寸，在满足强度及晶界电阻率之间折衷
压电性能(包含热释电及电致伸缩性能)	—	控制其成分，从强度考虑选择细晶粒尺寸，以及最小的气孔率。陶瓷/高分子材料的复合材料

其次重要因素是各个相的分布，要求存在或不存在少量的第二相。在低损耗电介质中，纯度的控制要求易损耗的相为量最少，常指晶界玻璃相，它就是允许形成的相。然而，

有时让玻璃相作为杂质的吸收剂，比让它在显微结构的其它地方存在时更合适一些。举一有用的例子是高铝陶瓷。做为一个杂质，钠在氧化铝粉料前驱体中趋向于形成损耗相 β-Al_2O_3。最好将钠束缚在低损耗的硅酸盐玻璃之内。慎重地添加成分以形成玻璃相是经常做的办法。另外，如果组分中含钠异常少，这也不必要。目标是从经济角度来控制。

在压电材料上最近的发展是从全陶瓷体移向陶瓷-高分子复合体，以改善机电偶合系数(Shaulov 等，1984；Clarke，1992)。

在敏感电阻(非欧姆电阻器)中，基体是 ZnO，掺杂物的加入以得到非线性特性。掺杂物的分布对器件的可靠功能是重要的，这一点是受不希望出现的成分向晶界处淀析的程度来控制。

去除气孔是使力学可靠性和介电可靠性最大来改善多种电功能的关键目标(Ward，1989)。这对于电子基片、电光器件、离子导体、多层电容器以及压电系统等都是特别重要的。细晶粒尺寸也是对控制介电性能起重要作用的，因为它能控制畴尺寸，控制畴壁的移位，引起在特性上形成磁滞回线，因而引起功率损耗。

在特殊的离子及电子电导的情况下，性能的优选及可靠性的改进可能是复杂的，特别当器件是在高温下工作时，要考虑的因素是所要求的杂质含量。它的存在以给出合适的电导而不致偏析到晶界上去，而在晶界处它们会干扰电导过程(Seitz 和 Orlow，1981)。增大晶粒尺寸会使包含在电导过程中的晶界数目降低，因而降低了晶界对总电阻的贡献，但是这会导致力学性能变弱，所以确定晶粒尺寸时必须综合考虑。此外，一些晶粒的择优定向会提高电导率，其作法是让电导平面与晶界方向垂直。在高温超导体中，如此的定向措施，可视为达到高的临界电流的理想方法(Clarke 等，1989)。

· p. 22 ·

1.12 磁学功能

磁学功能对显微结构的要求并不像对电功能那么严格，因为对磁学功能来说并不太依靠控制其晶界相成分，而主要依靠其主晶相的整体性能(Goldman，1988)。化学成分的控制，特别是掺杂的水平，是主要的目标，得以控制导磁率、磁化率、矫顽磁性、剩余磁通密度、循环热损耗以及磁致伸缩性质。

1.13 抗腐蚀性

许多陶瓷相在水中、矿物酸中以及高温下各种气体中具有异常高的抗腐蚀性，但是当它们组合成陶瓷材料时，常会失却这种优势。主要的问题是陶瓷通常含有一、两种互相渗透的相(Lay，1992)。例如，高铝陶瓷会含有氧化铝颗粒的网状系统，但是也会有连续的晶界相，起因于控制烧结或晶粒生长之所需。如果这第二相是不正常形成的，抗腐蚀性将完全不够，这是因为腐蚀剂，例如矿酸能够穿透它，因而削弱了结构，并不需要攻击氧化铝晶粒。

这个例子说明需要控制化学成分以及各相之间的分布均匀，以便获得最优的抗腐蚀性。如果需要在成分中存在一种抗腐蚀性较低的相成分，则目标要保证此相必须在组成抗

腐蚀的基体的其它相中隔离存在。如果存在有由低抗腐蚀力的成分组成连续相,甚至是沿晶界形成的一层薄膜,也会非常有害的。

控制气孔率也是必要的,特别要避免开孔或连通的孔,因为这能很快使腐蚀剂透入,而毁坏了大片表面面积。一些相对较低制造技术的材料,例如用为化工厂的塔内填充物的化学炻器,仅能依靠不渗透的外壳成为不渗透的材料,由此外壳封闭了整体材料中互相连通的气孔。

1.14 连接能力

• p. 23 •

在陶瓷的各种应用中存在一个非常重要的性质,就是应该具有与其它材料连接的能力。如果生产刚性"化学"连接,亦即用喷镀及钎焊,就应包括陶瓷显微结构上的考虑,因为一些工艺过程是高度依赖于其成功地控制显微结构。在钼锰工艺中进行喷镀,曾进行过许多研究以建立最优的氧化铝瓷显微结构,而获得粘结得好而可靠的喷镀层。关键的问题看来似乎是在高温时,合适的玻璃液相从陶瓷中渗出,而进入烧结喷镀中的气孔位置,提供一个坚强的键。玻璃的通道应足够宽,完成它是允许足够的晶粒长大,比高强所需的最优晶粒尺寸还要大,则晶界玻璃相可变宽(Twentyman 和 Popper,1975)。另外,加入粉状玻璃进行喷镀金属时发现有效性差。此法限于特殊工艺类型,因而不能视为一个普遍的、做为连接工艺的显微结构特征。

1.15 总结性注解

本章介绍显微结构与陶瓷的性质或使用性能之间的密切联系,不仅对粗晶粒耐火材料,而且还对最优的高技术陶瓷都是这样。通过化学成分、原材料的形式、原材料的加工、成品的成型、烧成固结以及烧成后的修饰等来控制显微结构,是制造坚固的、明确规定的以及可靠性能的产品的关键问题。第一个特征是必须了解所需的显微结构,以及它在确定高性能上的作用,然后试着将此显微结构特征放进所有工艺因素中,而这些工艺因素将导致因特征的设置而改善了显微结构。在一些情况下,显微结构仅起次要作用,但是不考虑它则极难获得材料成功地开发。

对于如何确立理想的显微结构不能一概而论,本章也没有试图去那样作。性能特征中包含的各种本质的因素随着应用的改变而改变,随功能的改变而改变。通常可以提出,可能达到的目标要对每一个功能的性能均加以优选 ,但是必须考虑到,仅仅是非常稀少的情况才能这样,即要求单一的功能。一般地材料的性能需要是多方面的,而各种性能所希望的显微结构往往又是相互矛盾的,因此我们通常必须综合考虑各种因素,如:在强度与开孔气孔率之间,或在纯度与价格之间要综合考虑。当然我们还要考虑怎么达到这个目标,它可能不是直接了当即可达到的。因此当我们自己想设立假定的显微结构特征,我们必须意识到真正世界强加给我们相当多的限制。例如,我们发现很难模仿自然,在其制造韧性海贝壳上(Yasrebi 等,1990)。然而,随着化学工艺的出现,开创了新可能方法的广阔范围,而在将来,我们将继续看到陶瓷显微结构的多样性的增加,而其质量得以改进。

1.16 参考文献

Becher, P.F., Tiegs, T.N., Ogle, J.C., Warwick, W.H. (1986), in: *Fracture Mechanics of Ceramics*, Vol. 7: Bradt, R.C., Evans, A.G., Hasselman, D.P.H., Lange, E.F. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 61–73.

Breck, D.W., Anderson, R.A. (1981), in: *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, Vol. 15, 3rd. ed. New York: Wiley-Interscience, pp. 638–669. See also: Breck, D.W. (1974), *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*. New York: John Wiley.

Budnikov, P.P. (1964), *The Technology of Ceramics and Refractories*. London: Edward Arnold, Chap. XIV.

Buessem, W.R., Thielke, N.R., Sarahauskas, R.V. (1952), *Ceram. Age, 60*, 38.

Byrne, W.P., Morrell, R., Lawson J. (1988), *Science of Ceramics 14*, 775.

Chesters, J.H. (1973), *Refractories: Production and Properties*. London: The Iron and Steel Institute.

Clarke, D.R. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 739.

Clarke, D.R., Shaw, T.M., Dimos, D. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1103.

Clinton, D.J., Morrell, R., McNamee, M. (1986), *Br. Ceram. Trans. J. 85*, 175.

Davidge, R.W. (1973), in: *Fracture Mechanics of Ceramics*, Bradt, R.C., Hasselman, D.P.H., Lange, F.F. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 447–468.

Davidge, R.W. (1979), *Mechanical Behaviour of Ceramics*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.

Davidge, R.W. (1982), *Proc. Br. Ceram. Soc. 32*, 199.

Evans, A.G. (1988), *Mater. Sci. Eng. A 105–106*, 65.

Fricke, J. Caps, R. (1988), in: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*: MacKenzie, J.D., Ulrich, D.R. (eds.). New York: Wiley Interscience, pp. 613–622.

Fricke, J., Emmerling, A. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 2027.

Gee, M.G., Matharu, C.S., Almond, E.A., Eyre, T.S. (1989), in: *Proc. Conf. Wear of Materials*, Vol. 1: Ludema, K.C. (Ed.). New York: American Society of Mechanical Engineers, pp. 387–397.

Gillery, F.H., Bush, E.A. (1952), *J. Am. Ceram. Soc. 42*, 175.

Goldman, A. (1988), in: *Electronic Ceramics – Properties, Devices and Applications*: Levinson, L.M. (Ed.). London: Marcel Dekker, pp. 147–190.

Gowda, G., Harrison, T. (1987), *J. Can. Ceram. Soc. 55*, 68.

Green, D.J., Hannink, R.H.J., Swain, M.V. (1989), *Transformation Toughening of Ceramics*. Boca Raton, FL: CRC Press.

Haertling, G.H. (1988), in: *Electronic Ceramics – Properties, Devices and Applications*: Levinson, L.M. (Ed.). London: Marcel Dekker, pp. 371–492.

Hasselman, D.P.H. (1969), *J. Am. Ceram. Soc. 52*, 600.

Hasselman, D.P.H. (1970), *Bull. Am. Ceram. Soc. 49*, 1033.

Herbert, J.M. (1982), *Ferroelectric Transducers and Sensors*, New York: Gordon and Breach.

Hing, P. (1976), *Sci. Ceram. 8*, 159.

Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. (1976), *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. New York: Wiley Interscience.

Kirchner, H.P. (1979), *Strengthening of Ceramics – Treatments, Tests and Design Applications*. New York: Marcel Dekker.

Kuszyk, J.A., Bradt, R.C. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56*, 420.

Lachman, I.M., Bagley, R.D., Lewis, R.M. (1981), *Bull. Am. Ceram. Soc. 60*, 202.

Lange, F.F. (1978), *Mater. Sci. Res. 11*, 597.

Lange, F.F. (1983), in: *Progress in Nitrogen Ceramics, Proc. NATO ASI Series E.*, Vol. 65: Riley, F.L. (Ed.). Leyden, Netherlands: Nordhoff, pp. 467–490.

Lay, L.A. (1992), *Corrosion Resistance of Technical Ceramics*, 2nd ed. London: HMSO.

Marshall, D.B., Evans, A.G. (1986), in: *Fracture Mechanics of Ceramics* Vol. 7: Bradt, R.C., Evans, A.G., Hasselman, D.P.H., Lange, F.F. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 1–15.

McMillan, P.W. (1979), *Glass-Ceramics*, 2nd ed. London: Academic Press.

Minjolle, L. (1990), *Ind. Ceram. (Paris) (846)*, 132.

Moore, M.A., King, F.S. (1980), *Wear 60*, 123.

Morrell, R. (1987), *Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics: Part 2: Section 1: High-Alumina Ceramics*. London: HMSO.

Morrell, R., Butterfield, D.M., Clinton, D.J., Barratt, P.G., Oakey, J.E., Reed, G.P., Durst, M., Burnard, G.K. (1990), in: *Ceramics in Energy Applications: New Opportunities*: Institute of Energy (Eds.). Bristol, U.K.: Adam Hilger/IOP Publishing Ltd, pp. 203–214.

Muilwijk, F., Tholen, J.P.P. (1989), in: *Euroceramics*: de With, G., Terpstra, R.A., Metselaar, R. (eds.). London: Elsevier, pp. 3596–3599.

Nakahira, A., Fukushima, Y., Niihara, K. (1989), *Funtani Oyobi Funmatsu Yakin 36*, 746.

Niihara, K. (1992), *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ. 49*, 21.

Philipp, H.R., Levinson, L.M. (1983), in: *Advances in Ceramics Vol. 7: Additives and Interfaces in Electronic Ceramics*: Yan, M.F., Heuer, A.H. (Eds.). Columbus, Ohio: American Ceramic Society, pp. 1–21.

Pratt, A.W. (1969), in: *Thermal Conductivity*, Vol. 1: Tye, R.P. (Ed.). London: Academic Press, pp. 301–405.

Ramsey, P.M., Page, T.F. (1989), in: *Proc. Conf. Wear of Materials 1989*, Vol. 2. Ludema, K.C. (ed.). New York: American Society of Mechanical Engineers, pp. 629–636.

Rüssel, C., Hofmann, T., Limmer, G. (1991), *CFI Ber. Deut. Ker. Ges. 68*, 22.

Seitz, M.A., Orlow, W. (1981), in: *Advances in Ceramics Vol. 1: Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics:* Levinson, L.M., Hill, D.C. (Eds.), Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 124–129.

Shaulov, A.A., Smith, W.A., Singer, B.M. (1984), *Proc. 1984 IEEE Ultrasonics Symp.*, pp. 545–548.

St-Jacques, R.G., Moise, A., Yéroulchami, D. (1974), *J. Can. Ceram. Soc. 43*, 23.

Twentyman, M.E., Popper, P. (1975), *Special Ceramics, 6*, 67.

Van Praag, W., Zaspalis, V.T., Keizer, K., Van Ommen, J.G., Ross, J.R.H., Burggraaf, A.J. (1989), in: *Euroceramics*, Vol. 3: de With, G., Terpstra, R.A., Metselaar, R. (Eds.). London: Elsevier, pp. 3605–3609.

Ward, C.P. (1989), *Proc. Br. Ceram. Soc. 41*, 85.

Yasrebi, M., Kim, G.H., Gunnison, K.E., Milius, D.L., Sarikaya, M., Aksay, I.A. (1990), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 180*, 625.

一般阅读资料

Brook, R.J. (Ed.) (1991), *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. Oxford: Pergamon Press.

Hoffmann, M.J., Petzow, G. (1994), *Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics*, NATO Adv. Sci. Inst. Ser., Ser E, Vol. 176. Dordrecht: Kluwer.

Lee, W.E., Rainforth, W.M. (1994), *Ceramic Microstructures – Property Control by Processing*. London: Chapman and Hall.

Clinton, D.J. (1987), *A Guide to Polishing and Etching of Technical and Engineering Ceramics*. Stoke-on-Trent, U.K.: Institute of Ceramics.

Lay, L. (1991), *Corrosion Resistance of Technical Ceramics*. London: HMSO.

Morrell, R. (1987), *Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics: Part 2, Data Reviews; Section I, High-Alumina Ceramics*. London: HMSO.

Moulson, A.J., Herbert, J.M. (1990), *Electroceramics. Materials, Properties, Applications*. London: Chapman and Hall.

Ryshkewitch, E., Richerson, D.W. (1985), *Oxide Ceramics*. Haskell, NJ: General Ceramics Inc.

Schwartz, M.M. (1992), *Handbook of Structural Ceramics*. London: McGraw-Hill.

Somiya, S., Yamamoto, N., Hanagida, H. (Eds.) (1988), *Science and Technology of Zirconia III*, Adv. Ceram. Vols. 24A, B. Westerville, OH: American Ceramic Society.

Wachtman, J.B., Jr. (1989), *Structural Ceramics*. London, Academic Press.

2 陶瓷制造过程中工艺控制

Gijsbertus de With
Philips Research, Eindhoven, The Netherlands, and Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands
(谢志鹏译 刘元鹤校)

目 录

符号与缩语表

c	本征粘度
C	容差(功率)系数 $\Delta/6s$
d	原始颗粒尺寸
D	团聚尺寸;磨细直径
E	杨氏模量
f	体积分数
F	累积尺寸分布
g	重力加速度
h	刮刀与传输带间高度
k	Dougherty-Krieger 关系中堆积参数
K	渗透率
l	截距长度
L	厚度
n	样品尺寸,数据测量次数
N	颗粒数
p	正应力
P	压力
q	剪切应力
r	半径
R	特性范围、断裂能、气体常数、粗糙度

s	样品标准偏差
S	比表面积
t	时间
T	温度、刀厚度
v	沉降速率，刮刀流延速率
V	摩尔体积
x	性能、半径位置、孔隙直径、颗粒尺寸
Y	屈服应力
z	外观偏差
α	刮刀流延成型中宽度校正因子
β	刮刀流延成型中堆积校正因子
γ	表面能
Δ	上限规定-下限规定
η	粘度
θ	接触角
ρ	密度
ω	角频率；旋转次数
AFM	原子力显微镜
BET	BET N_2 吸附技术
CIP	冷等静压
CLA	中线平均
CMC	陶瓷多层电容器
DTA	差热分析
EDX	能量散射 X 射线分析
EPMA	电子探针显微分析
HIP	热等静压
LCL	控制下限
LSL	规定下限
MIP	汞渗入孔隙仪
PTCR	正温度电阻系数
PVA	聚乙烯醇
RMS	均方根
SEM	扫描电子显微技术
STM	扫描隧道显微技术
TGA	热失重分析
UCL	控制上限
USL	规定上限
XRD	X 射线衍射分析

• p. 31 •

2.1 引　　言

在正规的陶瓷研究实验室中，具备有许多分析测试技术设备。然而在一个带有开发性的实验室，由于研究目标非常明确，从而并不具有完善的实验分析手段。在工厂企业中，任何分析都将直接影响产品的成本，因此，只备有一些必须的分析设备。企业的任务也正是以最低的价格，可靠、重复地进行产品生产。本章的目的就是总结实验室和工厂陶瓷工艺制备中从原料到最终制品各阶段的分析与控制。

为此，本章着重讨论实际过程中每一阶段进行的有关测试技术，以及说明在不同产品和过程中之间差异的原因。不同的特性采用不同测试方法。因此，可通过综合几种分析技术更深入地分析工艺过程。许多章节中将列举不同过程中的数据实例进行分析，这有望得到陶瓷工艺控制过程的实际情况。

2.1.1　工艺控制及相应分析

工艺控制(process control)是一个笼统的概念。通常将工艺过程定义：为获得规定要求的产品而进行的机械、工具、方法、材料和人员的任何组合，而控制则是为此目的建立和制定的标准。

今天，工艺控制通常是指一种有效的工艺过程控制。这包括预先估计的，来自测量数据的工艺误差，以及为了调整工艺过程而对原材料特性的改变。因此，工艺过程控制涉及特性参数与系统控制两方面。对于后者，用流程图来表示的工艺规范是非常有用的。这个工艺流程图可告诉我们原材料来自哪里，需要采用哪些规范是非常有用的。这个工艺流程图还可告诉我们，需要采用哪些工艺条件，在哪个阶段需进行何种测试，以及实际情况超出工艺规范时该如何处理。这种流程图常被转换为计算机程序，用于指导生产操作者进行工艺数据收集和控制。这部分工艺控制具有更普遍的意义，不只用于陶瓷工艺。因此，本章我们的讨论主要限于这些基本控制方面。

2.1.2　复杂过程及统计性工艺控制

一个复杂的过程包含许多参数。通常这些参数之间呈非线性关系(Juran 等，1974)。陶瓷的制造过程就是这样一种复杂过程。在这一复杂过程中，参数的设定及改变往往是以设计的实验为基础。然而在普遍陶瓷制造厂中生产的产品数量很大，这使得统计性变得不可缺少。该过程要进行监测，如果该过程有错或超出统计极限，则须采取校正措施。过程中出错也能够通过改变工艺设置来改正。失去控制的原因可归为特殊和普通这两个方面。所谓普通原因可能来自测量误差及原材料波动和操作不当。特殊的原因必须加以识别，按重要性的降低、分等并最后予以排除。最典型例子是结果部分的 80%是由 20%部分因素引起的(Juran 等，1974)。

• p. 32 •

为了确定工艺过程是否在控制范围内，有许多方法可供选择。在工艺过程中，可选择尺寸为 n 的一小组样品。对于大多数特性其值可允许在一定范围内变化。一方面，若将这

一小组试样的标准偏差记为 s，平均值用 x 表示，各个测量值的 99.7%在 $x-3s$ 和 $x+3s$ 范围。因此，对这一小组的平均值其上下限设定为 $x-3s/\sqrt{n}$ 和 $x+3s/\sqrt{n}$。这类界限通常被记为控制下限(LCL)和控制上限(UCL)；另一方面，这工艺过程的规定可由下限规定(LSL)和上限规定(USL)给出。若将 LSL 和 USL 之间差值记为 Δ，容差系数 C 则表示为 $C=\Delta/6s$。如果 $C>1$，可认为这一过程在规定控制范围(即产品性能在规范以内)。表 2-1 示出容差系数 C 变化不同时相应采取的措施(Juran 等，1974)。根据经验，当一工艺过程从开发转为工厂生产，容差系数下降 40%。

一复杂过程可以是在控制下，但偏离标准。这要求许多仪器随时间对平均值 x 和相关特性的幅度 R 的监控是对复杂过程的有效显示器。当上述这些值做成时间和 UCL 及 LCL 的函数图，由此所产生的图表通常被记为 x 和 R 控制图。有时 USL 和 LSL 也可用类似方法表示。对于过程出错、测量不当、工艺偏差及突然变化都可用这种方法来检查。如果过程容差(6s)与产品偏差 Δ 不相容，则需对工艺过程或产品偏差进行调整。

表 2-1　工艺过程分类及容差系数 C

容差系数 C	工艺过程分类	控制分类
>1.33	稳定	操作者控制
1.33-1.0	可控制	工厂工程师控制
1.0—0.67	不可控制	通过工艺改进达到控制
<0.67	不合适	通过工艺改进和改进措施达到控制

愈来愈多和更高级的统计技术在发展，见 Himmelblau(1970)。在本章的许多的例子中将采用以前提到的简单概念。这些实例不应被看作是代表特殊工艺过程的质量控制。最后，应当明确指出陶瓷工艺过程控制中许多方面是定性一类的，因此在统计控制过程范围以外。

2.2　陶瓷制造过程概述

• p. 33 •

对于许多材料，工艺制备过程和材料性能之间存在密切联系。陶瓷材料更是如此。陶瓷材料制备工艺与其性能之间的联系可用材料显微结构来表征。Exner(1983)对显微结构的定义为：显微结构包含相的种类、数量及结构。对于每一种相区又涉及其数量几何外观(尺寸、形状等)形貌排列和其界面，还有晶格缺陷的类型、结构及几何因素。图 2-1 给出工艺过程、显微结构和性能三者之间的示意关系，摘自于 Stuijts(1977)。

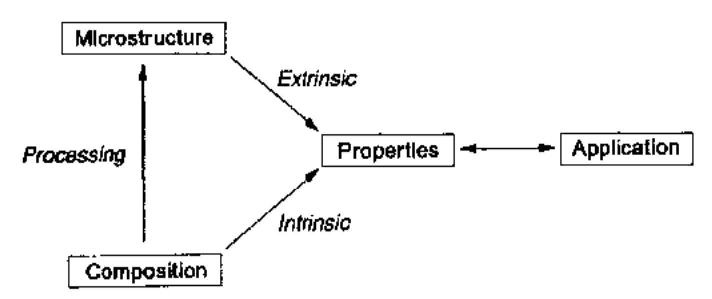


图 2-1　从化合物组成到材料。为了获得性能优异的材料，合适的组成是必须的，最终材料性能可以通过合适工艺过程及显微结构来实现

图 2-1 示出的这种关系的本质在于一端是化合物，另一端是最终材料两者的差别。一种化合物的性能是固有的，当其组成固定时，几乎不受外来影响。化合物特性包括象晶体结构、热膨胀系数、折射率和磁性晶体的各向异性。一种材料的性质在很大程度上是不固定的，通过不同工艺路线改变显微结构会使材料性能产生很大变化。典型的是机械、力学方面的一些性能，如断裂强度和断裂韧性；铁电材料的介电常数和铁磁性材料的磁导率。

表 2-2 陶瓷制备工艺过程

工艺阶段	特征	
初始原料	化学	—化学计量
		—杂质
	晶体学	—非反应相
		—第二相
	形态学	—团聚
		—颗粒尺寸分布
		—形状分布
		—比表面积
	体堆性	—堆积性
		—流动性
		—热效应
成型体	均匀性	—密度
		—粘接剂分布
		—孔隙尺寸分布
		—添加剂分布
	密度	—要求的水平
	干燥	—裂纹
致密化过程	晶粒	—尺寸分布
		—晶粒生长
	气孔	—配位数
		—尺寸分布
	第二相	—相总分布
		—相尺寸
		—晶界钉扎
	化学特性	—偏析
		—液相
		—炉内污染
		—气氛影响
		—致密化速率
	烧结尺寸形状	— 非均匀性致密
		—收缩
机加工	几何学	—尺寸精度
	力学	—表面光洁度
		—缺陷引入

陶瓷制备过程不同阶段的详细描述将放在别的章节，但这里对从粉料到产品的主要制造过程做些叙述也是有利的。陶瓷制造过程主要包括四个阶段：原料制备，部件的坯体成型，陶瓷的致密化烧结，达到所要求的尺寸和表面光洁度的机加工（详见表 2-2）。由于并非任何时候都需要进行机加工，因此这方面内容不作为重点讨论。目前有一种趋向就是通过制备近净尺寸（near net-shape）部件从而避免烧结后材料的机加工。

陶瓷原材料可分为“粉料”和纤维（包括晶须）。粉料特征可从几个方面描述（见表 2-2）：首先是在化学组成上，它是化学计量，同时有杂质存在。第二，是在结晶学上存在非反应相和第二相（例如由于球磨而引入的）。第三，在形貌上，粉料团聚，粉料颗粒形状，尺寸分布及比表面积。最后是粉料的堆积特性，包括粉料的堆积流动性及热效应。对于纤维来说，其直径、长径比和力学性能，如杨氏模量和强度等也是非常重要的。通常球磨工艺也属于原料制备过程。

• p. 34 •

粉料的块体部件可通过不同成型方法制得。最常用的方法是模压或等静压的干压成型方法。其它成型技术主要包括注浆成型（slip casting），注射成型（injection molding）和挤出成型（extrution）。此外，像压滤（filtration）沉降（sedimentation）和电泳沉积（electrophoretic deposition）等湿法成型的重要性正在增大。为了密实，坯体密度及分布，孔隙尺寸及分布，化学均匀性及压块内粘结剂分布是需考虑的主要方面（见表 2-2）。

坯体的致密化可通过不同方法来实现。但几乎所有的致密化方法都是基于加热烧

结。烧结就是把坯体置于高温中，通过产生足够迁移率和粉体过剩表面能释放，从而把颗粒紧密地连接在一起。如果扩散只是在固态下发生，则称为固相烧结。若通过产生少量液相来促进扩散和迁移，就是液相烧结。使用未反应的原料（指在烧结初始阶段尚未形成最终化学产物）也可实现反应烧结。此外，还可在烧结过程中进行加压，即称压力烧结或热压烧结。此种情况下加压可分为单向加压和等静压。在烧结过程中，要考虑的最重要的方面是：烧结致密化速率，致密化中的不均匀性，第二相及分布和晶界化学成分（见表 2-2）。

· p. 35 ·

由于烧结后材料具有高的硬度，传统上使用金刚石砂轮对材料进行研磨等加工。如今，用超声波和激光来加工陶瓷也变得愈来愈重要。对于导电性陶瓷材料，可以用电火花磨蚀进行加工。陶瓷表面进行抛光也是常用的一种精加工，这是因为除了尺寸精度要求外，表面光洁度也是非常重要的。在陶瓷材料的机加工过程中可能会引入缺陷，这些缺陷将影响材料的力学性能，特别是材料的断裂强度（见表 2-2）。

2.3 粉　料

为了便于讨论，有必要简要定义一下什么是粉料。图 2-2 是粉料示意图。通常分为三个粉料颗粒尺寸级别。最大尺寸级别是团聚体，它是由较小单元的颗粒畴组成，而该颗粒畴则又由更小单元——初始颗粒构成。通常都将颗粒畴与初始颗粒之间差别忽略，只采用两个级别。本章讨论也是如此。粉料的制备方法基本上决定了粉料特性。且不说不同制备方法得出不同粉料的特性这一事实，既使在同一制备工艺过程中的微小变化也会对粉料特性产生很大影响。作为一个实例如图 2-3 所示，粉料采用相同的压力成型，但所用添加剂不同而导致相对密度差异。由于粉料制备越来越成为陶瓷制备技术的一个分支领域，因此，这里对于粉料的制备方法不做更深的讨论。

· p. 36 ·

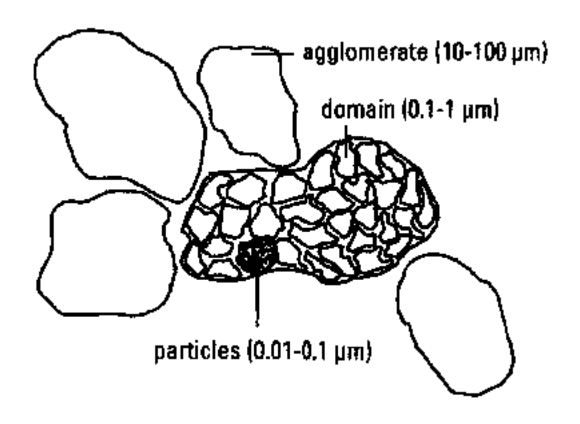


图 2-2　粉料中颗粒团聚示意图。可区分出三个不同尺寸层次的结构：团聚体、颗粒畴和初始颗粒。颗粒畴和初始颗粒的区别通常不考虑，将颗粒畴称为颗粒

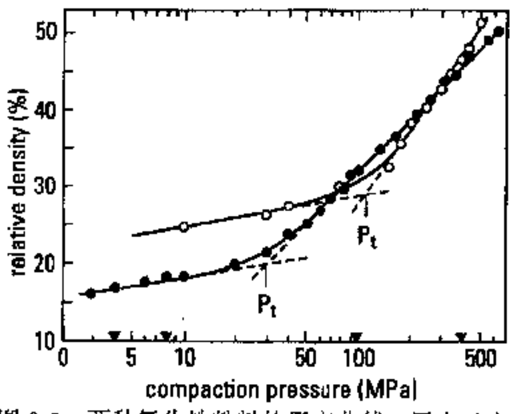


图 2-3　两种氧化锆粉料的压实曲线。图中示出两个线性区分别代表颗粒重排和团聚的破裂。在线性部分的交界处的转换压力 P_t 表示团聚体的强度。一种粉料是经水洗的（用○表示）而另一种是用丙醇 2（用●表示）。显然，水洗增加了团聚体的强度

原料的某些特性如表 2-2 所示。在工厂实际生产中只需确定其中很少一些特性参数，主要是那些对工艺过程控制敏感的参数。例如，对于模压成型主要是压实密度，而对于注浆成型主要是浆料的流变性。在大多数情况下，颗粒尺寸是粉料最重要特性。因为这是一个基本参数，几乎影响到所有工艺环节。而各种化学成分通常并不详细检测。因为这些分析的成本较高。下面我们将依次对粉料这些相关参数进行讨论。

2.3.1 粉料颗粒尺寸和比表面

颗粒尺寸是一个容易混淆的概念，为了有助于理解下面进行几点简要说明：

● 颗粒尺寸的定义可能不同，取决于所采用的分析技术，如圆周面积、等效直径、斯托克斯直径和截距。

● 测量颗粒尺寸的方法不同，如颗粒粒径表示可为众数值，中位值或是平均值，这些表达含义是需弄清楚的。

● 不同技术测量不同尺寸分布。数量和体积分布是最重要的两种，如果知道密度 ρ，则可从体积分布计算出质量分布。

只有弄清楚上述概念才能区别各种尺寸含义之间的差别。当然，陶瓷生产商常可直接利用粉料制造商提供的粉料性能分析数据，而不需自己进行测试。

粉料尺寸特性可通过不同分析方法来确定。表 2-3 给出了大家最熟悉的几种分析方法及其特点。沉降分析和比表面测定是两种最常用的方法。下面将详细讨论。对于其它一些不太常用方法，这里将不作讨论。扫描电子显微镜(SEM)观测粉料虽不能达到定量分析目的，但都是十分有用的，因为可揭示单个颗粒的特征，而其它测试方法却无法做到这一点。

• p. 37 •

表 2-3 颗粒尺寸的测试方法及主要特性

测量方法	尺寸的确定	测量范围	注释	分布类型
筛分析	最小粒径	>1—5μm		V
显微镜分析	近于自由选择	>1nm		
电泳分析	截面等效	0.5—100μm	假定球形	N
光散射	统计定义	<2μm	假定球形	NV
比表面法	统计定义	<2μm	初始颗粒	V
沉降法	斯托克直径	0.3—100μm	团聚	V

在沉降分析中，可采用自然沉降或离心沉降。颗粒尺寸由斯托克斯定律来确定。自然沉降时，在重力作用下粉料颗粒假定为球形，其直径 D 可由下式求得：

$$D = [(18\eta v)/(\Delta\rho g)]^{1/2} \tag{2-1}$$

式中，η 代表粘度，v 是沉降速率，$\Delta\rho$ 表示液体与固体颗粒之间的密度差，g 是重力加速度。在离心沉降情况下，相应的计算分式为

$$D = \{[18\eta\ln(x/x_0)]/(\Delta\rho\omega^2 t)\}^{1/2} \tag{2-2}$$

式中，x 和 x_0 分别代表时间 $t=t$ 和 $t=t_0$ 时颗粒的位置的半径，ω 代表角频率。上述两种情况下，通过记录不同时间下的沉降质量可得到累积尺寸分布。尺寸分布的位置便于由中位

直径 d_{50}描绘(如 micromeritics Sedigraph 5000 D analyzer(Norcross,GA)和 the shimadzu SA-CP4 centrifugal analyzer(Kyoto)),可直接从市面上买到上述两种粒度分析设备,其可测量的尺寸范围为 0.3—100μm。对于尺寸更小的颗粒粒径测量需要特殊的,较昂贵的粒度分析设备。而对于较大颗粒尺寸分析可采用筛分析方法。由于整个分析过程中颗粒团聚体发生沉降。所以沉降分析测得的是团聚尺寸而不是初始颗粒。然而,若测试前对粉料进行分散预处理将对分布产生很大影响。这种分散处理通常是将 1vol%的粉料分散在含有浓度小于 0.01%的偏磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$)水溶液中。但若浓度过高时将表现为非线性关系。有时也采用非水性介质和别的电解质来进行分散。由于预处理,使颗粒充分分散,测得的颗粒尺寸分布更小。但若分散不当,产生团聚,也可能测得更大颗粒尺寸分布。也有不进行湿分散而直接使用干粉料的测试技术,但通常不大采用。

比表面通常用标准 N_2 吸附法来测定,即 BET 法。这是由 Brunauer,Emmett 和 Teller (Gregg 和 Sing,1982)发明的。该法是首先在适当温度(150—300℃)下对粉料表面进行脱气,然后于 77K,即在液氮的蒸发温度下,粉料表面吸附 N_2 并测得吸附等温线。我们已经知道每个 N_2 分子覆盖的表面积为 $0.162nm^2$(当其吸附在表面上时)。这样从单层吸附的 N_2 的总量就可计算出总的表面积,从吸附等温线,根据 BET 吸附理论可计算出单层分子的吸附量。出于经济实用考虑,通常测试过程只记录较低覆盖范围或一两个吸附点,而不是整个吸附等温线。其测量范围一般为 $3—300m^2/g$。对于更小比表面积测量可采用 Ar 吸附法。从比表面与假设的颗粒形状关系可计算出初始颗粒尺寸,通常将初始颗粒假设为球形,并忽略颗粒间接触面积,其计算关系式为

$$d = 6/\rho s \tag{2-3}$$

式中,d 表示初始颗粒的尺寸(μm),ρ 为密度(g/cm^3),s 为比表面积(m^2/g)。如果结合考虑到团聚尺寸的 D_{50}和初始粒径 d,可对每个团聚体包括的颗粒数进行估算。若假定团聚体为球形,则颗粒数可近似为

· p. 38 ·

$$N-(D_{50}/d)^3 \tag{2-4}$$

由于时常是 $D_{50}>d$,表明团聚体是由大量初始颗粒组成。然而,也可获得无团聚的粉末。例如,对喷雾干燥后硫酸盐粉末锻烧制得的钇、铝石榴石($Y_3Al_5O_3$)粉料(de with,1987)。其 BET 比表面是 $5.0m^2/g$,相应的初始粒径 d 为 0.51μm。沉降分析得到 D_{50}值为 1.1μm。因此中位直径团聚体含有大约 10 个初始颗粒。若通过用聚合物球体球磨消除团聚后,D_{50}值减少到 0.46μm,即意味着平均每个团聚体只包含一个初始颗粒。带有团聚的粉只可得到接近致密的陶瓷。若消除团聚可获得完全致密的半透明陶瓷材料。因此,消除团聚对陶瓷致密化是非常重要的。

2.3.2 化学组成和水气含量

常用于陶瓷化学组成的各种分析方法列于表 2-4,各有特点。某些方法的优缺点在表中已给出。因此,许多情况下必须采用多种方法才可得到一个全面的分析结果。陶瓷组成的化学分析中的一个特别问题是化学元素,特别是杂质,因其陶瓷的高惰性而不易检测。标准 X 射线衍射(XRD)常用于陶瓷分析。尽管 XRD 是一种成熟的分析技术,也只有当被分析的物相具有明显可分的衍射峰才最有效。通常组成相含量须达到百分之几时才可被

XRD 检测出，而玻璃相杂质通常不具有尖锐的反射峰，因此并不能根据 XRD 的单相衍射峰判断陶瓷材料内只有一个物相。

表 2-4 各种化学组成鉴定方法的比较

方 法	原 理	注 释
湿化学分析	溶解和其它各种技术(滴定、光谱)	化学惰性问题 ppm 级
X 射线荧光分析	记录 X 射线特征峰	非破坏性的，需要校正
发射光谱	记录光谱	ppm 能，表面敏感深度
中子活化分析	辐射，记录辐射	价格昂贵
EDX[a]	记录 X 射线能谱	定性分析，试样表面平直光元素问题
EPMA[b]	记录波长，X 射线能谱	定量分析，表面需要平整光元素问题
XRD[c]	记录衍射角与 JCPDS 比较	快捷、定量，非破坏

a EDX：能量散射 X 射线分析；b EPMA：电子探针显微分析；c XRD：X 射线衍射分析。

· p. 39 ·

出于经济考虑，通常也只是对所采用的粉料的初始相中的粉料的化学成份和相进行校验。其后的阶段通常是依据有关规程。但是有两种情况属例外。一种例外是粉料中水分含量的测定，通常可按规定的干燥过程前后重量变化来计算。对于平均水分含量为 1% 的粉料其水份含量波动范围约 0.2%，水分含量将对粉料的工艺性能产生很大影响。对于压制成型更是如此。这是因为水分将影响到许多粘接剂的玻璃化转变温度，水分含量的增加将增加粉料粘着力从而影响其流动性。另一种例外，就是特殊杂质的确定，他们对最终制品最非常有害的，如 Al_2O_3 粉料中的杂质 Si 将影响 Al_2O_3 瓷的透明性。虽然可通过化学分析方法检测一些杂质元素，但利用带有能谱分析(EDX 或 EPMA)的 SEM 观察也是十分有效的方法，对于具有不同形貌的颗粒更容易检验测定。

2.3.2.1 辅助原料

陶瓷制备中除了主要原料——陶瓷粉料外，通常还需使用一些辅助的原料，它们则成为杂质或污染的一个来源。在许多情况下须用水，而水中溶解的离子将影响到材料的最终性能，尤其是对那些性能强烈地依赖于缺陷化学的材料。对于水，其电导率测量作为一种常规分析方法，而一般并不作化学全分析。当加入粘接剂和别的助剂时也会产生类似问题，为了避免过度污染，可通过测定外加剂的烧蚀后灰份含量来确定其用量。

2.3.3 工艺过程与功能检测

为了掌握粉料的工艺特性(表 2-2)，根据工艺路线不同，需要对一些工艺特性参数进行测定。如对于干压成型，就要测定敲打密度(tap density)、松装密度(bulk dersity)和压实密度(pressed density)，敲打密度是粉料装入容器后用给定大小的力按规定的次数敲打容器后的密度。松装密度则是粉料装入模具后没有加压时的密度。而压实密度是压实后坯体的密度。密度的大小直接决定了后续过程中的收缩大小。但应注意，压实后坯体可能会产生松弛，使测量的压实密度下降几个百分点。

有时也需测定粉料流动性，因为粉料的流动行为对于充模过程非常重要。为了改善流

动性陶瓷粉料需进行造粒，如喷雾干燥。目的在于使造粒后的团聚颗粒能很好充模，同时在压实过程中可产生足够形变来达到密实。然而流动性的测量是非常困难的。针对金属粉末的大量研究结果，国际标准组织(ISO)小组 TC119/SC2 亦认为很难找出一种单一的方法来模拟具有不同特性的粉料的充模过程。因此，实际工作中各种测试方法都可能要用到(Brown 和 Richards，1970)。其中一个简单的方法是记录反映流动特性的堆积角，即将粉料倾入一平板上，测量平板与粉料堆斜边的夹角。另一些较成熟的方法使用 Jenike 剪切盒(Schwedes，1984)，在这种测试中，对粉料压实体施加一个正应力荷载，并用一侧向力使其上半部与下半部产生一个剪切作用。以该剪切力(Q)对正应力(P)作图，可发现两者之间成线性关系。则直线斜率表示其内摩擦角的正切值，截距表示粉料的粘聚力。

· p. 40 ·

对于挤出成型过程，需要确定屈服值，屈服值随每批原料不同而变化，如图 2-4 所示。对于屈服值产生波动的情况下，难以实现很好的工艺控制。对于注浆和流延成型，固相含量、粘度，屈服值以及它们随时间的变化(老化特性)都是必须经常测量的。对于不同批次浆料的固相含量变化示于图 2-5。这种条件下可达到良好的工艺控制。理想情况下的浆料粘度和屈服值应当不随时间而变化。粘度和屈服值随时间的增加使得注浆成型困难。工艺过程的检测也包含烧结收缩，可使用热膨胀仪或多个温度点烧结来测定不同温度下的烧结收缩。

· p. 41 ·

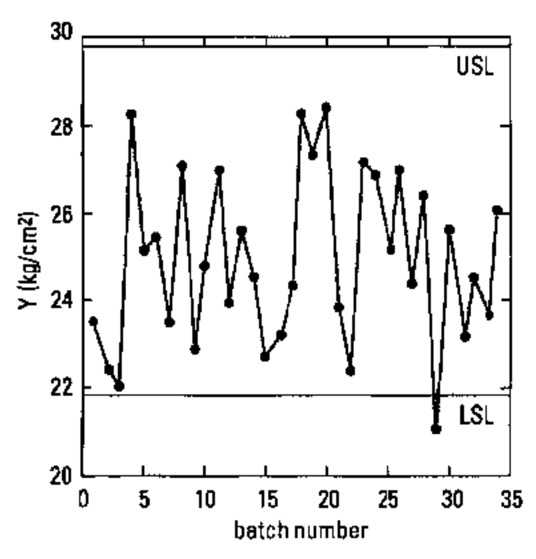


图 2-4　Al_2O_3 挤出成型料的屈服值变化，两条水平线分别代表 LSL 和 USL。尽管屈服值几乎都落在规范限制以内，但很明显工艺过程很容易超出控制范围。样品的平均屈服值为 2.47kg/cm²，标准偏差为 2.0kg/cm²，其 USL 和 LSL 值分别为 29.8 和 21.9kg/cm²。在本情况下其容差指数为(29.9－21.9)/12＝0.67。再者，该平均屈服值偏离标准 25.9kg/cm²。所以工艺过程几乎没有受到控制

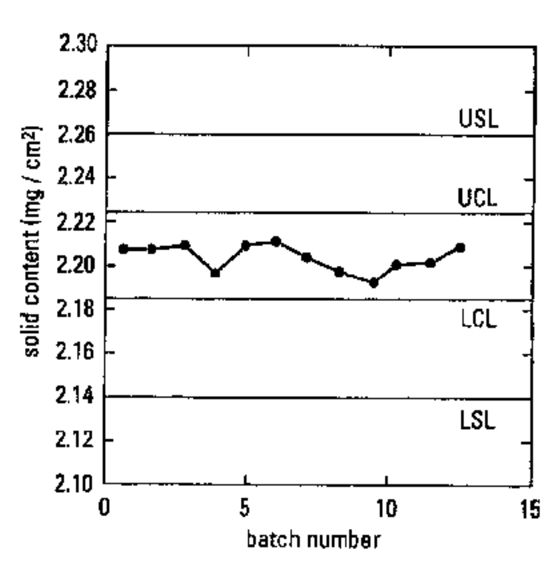


图 2-5　不同批次 $BaTiO_3$ 流延成型料固体含量变化。水平线分别代表 LSL 和 USL，可见此范围工艺过程可方便控制。当平均固体含量为 2.2041mg/cm²，标准偏差为 0.0068。USL 和 LSL 值分别为 2.26mg/cm² 和 2.14mg/cm²。容差系数 C 约为(2.26－2.14)/0.0408＝2.9。此外，真正平均固体含量仅仅稍离开标准 12.2kg/cm²，因此该工艺过程便于控制

粉料的受热变化特性(热效应)对于保证不同批次粉料的烧结过程也是很重要的，尤其是在前驱物的预烧中。热重分析(TGA)或差热分析(DTA)常用于这一过程的分析与控制。图 2-6(Reynen 等人，1983)示出两种镁铝尖晶石($MgAlO_3$)前驱粉料的热效应。可注意到更精确的前驱物具有相当低的锻烧温度。在实际生产中通常不需做非常复杂的分析，除非采用反应烧结法制备陶瓷材料。因为反应和烧结很可能相互影响。(见 Toolenaar 和 Van Lierop-Verhees，1988)因此对烧结温度进行优化是有必要的。

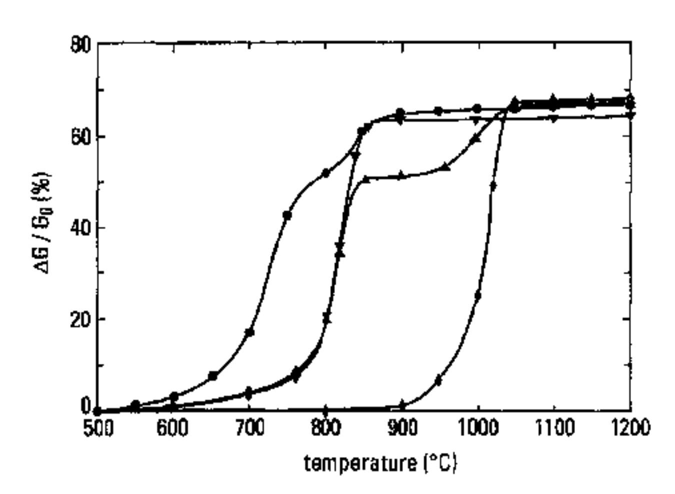


图 2-6　$MgAl_2O_4$ 前驱物的相对重量损失 ΔG/Go(%)作为温度的函数。在锻烧过程中硫酸镁($MgSO_4$)和氧化铝(Al_2O_3)粉末的混合物(▲)产生两步失重。由热煤油干燥得到的粉末(●)在预烧期间反应过程非常快，从而产生具有更小的颗粒尺寸。图中还示出 $MgSO_4$(◆)和 $Al_2(SO_4)_3$(▽)粉末各自的失重曲线

功能陶瓷材料的检测分析样品一般较小。测量精度取决于材料种类及其应用场合，例如，对于作为多层电容器用的 $BaTiO_3$ 铁电陶瓷(CMCs)，功能测试一般包括介电常数，居里温度，及干压成型和烧结后试样的密度，虽然该材料在实际应用中工艺通常不同。

2.3.4　混磨

实际生产中，粉料成型前还需经过一个附加的工艺环节。这个工艺过程包括磨细，消除团聚和添加掺杂物。掺杂物和外加剂的引人通常是在磨细或消除团聚这一阶段进行。因此我们将重点讨论磨细过程。已知磨细设备的型式多种多样。众所周知的和最常用的一种磨细方法是球磨。在陶瓷工艺中常用到的其它混磨方式还有碾磨，振动磨和气流磨。这方面的文献可参考 Austin(1984)和 Prasker(1987)等人的著述。

· p. 42 ·

2.3.4.1　球磨

球磨就是一个圆筒形容器可沿其轴线水平旋转。圆筒形容器(又称球磨罐)的长度通常大于或近似等于其直径。当旋转高于临界转速 ω_c(rpm)时，将产生离心运动，使球磨效率大大降低，临界转速 ω_c 可由下式求得：

$$\omega_c = (60/2\pi)(2g/D)^{1/2} \tag{2-5}$$

式中，D 为球磨筒直径(m)，g 是重力加速度。在某一转速以下可能会发生类似瀑布的滑

落状态。这取决于球磨罐大小，填充物性质及数量。通常干法球磨的转速为 0.7—0.8ω_c，湿法球磨的转速为 0.5—0.65ω_c。用于球磨的球状研磨体通常填充球磨罐的一半。球体间剩余空间用以填充粉料。在干法球磨中通常约加入 25Vol%的粉料和一同加入大约 1wt%的润滑剂（如硬脂酸或油酸）。湿法球磨中一般约加充填 30Vol%—40Vol%粉料，并在球磨液体介质（如水，酒精或 hexane）中同时加入 1wt%的分散剂（如 dispex），球磨时间一般较长，有时长达 100 小时。研磨介质的选择，即要考虑效率又不能带入太大的污染。密度高的球体有助于提高球磨效率。玛瑙（矿物 SiO_2）常被用作磨介，因为它具有良好的耐磨性。但是其缺点是密度低（2.2g/cm^3）。其它常使用的磨介材料包括瓷球（2.3g/cm^3）、氧化铝球（3.8g/cm^3）、氧化锆球（5.6g/cm^3）、钢球（7.7g/cm^3）或硬质合金（WC-Co，15.6g/cm^3），后两种金属磨介会使粉料中引入大量的金属杂质。这些杂质有时可通过酸洗而除去。

2.3.4.2 强力粉碎磨、振动磨和射流磨

强力粉碎磨类似球磨，但它是靠安装在旋转立轴上一系列搅拌臂将磨介搅动来进行磨细的。据报道这种磨机在粉磨细颗粒时比球磨具有更高的效率，且产生的污染较少。但要求待磨的初始粉料粒径不能太粗。

• p. 43 •

对于振动磨，粉磨的能量是靠振动力，这种振动通常是二维或三维方向的，振动过程中磨介的振动对粉料进行磨细，振动磨采用干法、湿法均可。也可用于批量生产或连续式的生产过程，振动磨最常用的频率大约是 1kHz，磨后的颗粒尺寸达 1μm 以下。

射流磨，是将粉料通过流体（压缩空气、氮气、二氧化碳、过热蒸气等）传输到磨筒内，依靠颗粒相互运动撞击或颗粒与平板的撞击而进行粉磨。该过程容易实现自动化。与其它磨细装置相比，这种磨细工艺污染较少，此外，该法磨细后粉料的颗粒尺寸分布也比较窄。

射流磨的一个缺点是，由于第二相存在引起颗粒的密度不均匀。这样难以确定磨碎过程中何时分离为好。因为第二相尺寸和密度上差异会导致它与第一相颗粒的分选速率不同。当第二相颗粒密度较低时，异常的分选将导致相对较大的颗粒被分选出，从而增加了磨后粉料粒度的不均性。这一过程还与射流磨工艺条件有关；如进料装置，进料速率，输送压力，温度及分选室的设计。

虽然上述各种粉碎方法都有明显的优点，但目前实际上最常用的方法仍是球磨。

2.3.4.3 粉料特性改变

显然粉磨的目的就是为获得更小尺寸的颗粒。通过粉磨可使粒径大大减小，比表面积增加 1/3。然而也发现粉碎程度存在一个极限。当颗粒达到一定尺寸时，进一步粉磨只会引入杂质而不使颗粒再破碎，对此有多种解释。第一种观点认为粉碎过程存在一动力学平衡，即粉碎到足够小的颗粒会趋向于团聚。另一种观点则基于脆性—塑性转换，当颗粒小于某一尺寸，只会产生塑性形变，而没有足够的弹性能被储存使之破裂。可根据 Kendall (1978)破碎机理估算该极限尺寸 d_c

$$d_c = 32RE/3Y^2 \tag{2-6}$$

式中，R 为断裂能，E 为杨氏模量，Y 为材料的单轴屈服应力，对于玻璃这个极限尺寸估计

为 0.5μm，而对于 $CaCO_3$ 约为 4.5μm。

粉碎过程的主要缺点是会引入杂质，对于组成复杂的化合物难以实现过程自动化，且化学组成的改变和杂质引入都是不可避免的。

· p.44 ·

除了颗粒尺寸减小和有杂质引入，粉碎过程也将改变粉料的其它特性。首先是粉碎会引起颗粒内部产生较大的晶格应变。如对于由拜尔法(Bayer)制备的市场上可买到的 Al_2O_3 粉末，经 24 小时干法球磨后其中位粒径减小至 0.5μm，由 Warren-Averbach 法求得晶粒内部产生大约 39nm 的应变区。平均应变为 0.0027(Page 等，1978)。相应的位错密度估计为(1.0—2.0)$\times 10^{11}cm^{-2}$。这已接近金属冷加工产生的位错密度。其次，球磨粉碎过程可改变颗粒的晶体结构。例如对于晶态石英，球磨过程中会出现无定形层，从而使颗粒的密度下降(Somasundaran，1978)。当在水中湿法球磨时，这种无定形化不易被观察到，很可能是不定型层在水中会继续溶解。多晶转变(从一种晶体结构转变为另一种)也已有报道。最后，粉碎过程也会导致化学反应，这种反应属于磨擦化学(Heinicke，1984)。例如当球磨三氧化二铁时(Fe_2O_3)，会形成四氧化三铁(Fe_3O_4)，颜色发生明显变化。另一个有趣例子是同时粉磨硫化铅(PbS)和硫酸镉($CdSO_4$)，将逐渐生成硫化镉(CdS)和硫酸铅($PbSO_4$)(Somasundaran，1978)。在粉碎磨细过程中，硫酸盐、氯化物和磷酸盐还会发生分解，碳化物和氮化物则会产生氧化，对于这种非氧化陶瓷氧含量对陶瓷性能有重要影响。另外一些情况下，粉料的化学成分因粉磨而发生变化，如钛酸钡($BaTiO_3$)在水中球磨，由于 $Ba(OH)_2$的形成和溶解，使 $BaTiO_3$ 粉料中 Ba 离子遭受损失。

2.4 成　　型

粉料的成型技术其目的都是为了得到内部均匀和密度高的素坯(见表 2-2)。成型技术多种多样，各有优缺点。主要可分为干法压制成型，可塑法成型(挤出成型和注射成型)及悬浮体浆料凝固成型(注浆成型和流延成型)。这里先简要讨论一下坯体特性，下一节将对重要的成型技术进行详细讨论。

2.4.1 坯体特性

坯体特性的描述，无论是从宏观上还是从微观上看都是一件复杂工作。坯体中很小的不均匀性都将对最终性能产生很大的影响，特别是力学性能。相对密度测量是表征坯体的一个非常重要的数据。虽然也可测定成型压制曲线和用孔隙仪对坯体内部孔隙率进行测试，但这在实际生产中并不常用。下面将讨论这些技术。

上面提到的压制成型工艺过程可通过测量压制曲线来理解。压制曲线由相对密度对所加压力作图而得。图 2-3 示出两种团聚特性不同的氧化锆(ZrO_2)料末的压制曲线(Van de Graaf 等，1983)。曲线上明显存在两个区，可解释如下：在较低压力部分，粉末团粒重排从新固定并略有变形；当压力达到一定值时，团粒之间几乎没有空隙。当相对密度增大到一定程度，团粒将分离成一些小的初始颗粒，这些小的初始颗粒的致密化过程反映在第二个区，即曲线的压力较高部分。有时也可通过显微分析证实这种关系，但大多时候不是这样做。

• p. 45 •

孔隙尺寸分布可通过压汞孔隙纹(MIP)来测量。对于大多数固体物质，汞是不润湿的，需要加压将汞压入孔隙，压汞法可测出坯体内孔隙直径，孔隙直径与压力的关系式可由 Washburn 公式(Gregg 和 Sing，1982)来描述

$$x > (2\gamma\cos\theta)/p \qquad (2\text{-}7)$$

式中，x 是孔隙直径，γ 是汞的表面能(一般取 0.485J/m^2)，θ 为接触角(其值常取 140°)，p 为外加压力。通过测定汞渗入的累积体积可确定孔隙的累积体积。压汞法测定孔隙尺寸的范围从几个纳米到几个微米。

通过 BET 比表面分析，从等温吸附过程也可计算孔隙尺寸及分布(Lecloux，1981)。采用该法需要记录下完整的等温吸附和脱附过程。这种方法是基于液体从平液面的蒸发比从毛细管内曲液面的蒸发的趋向更大，因此大孔隙中蒸发更加迅速。在吸附过程中孔隙被填充，在脱附过程中产生蒸发。已有多种模型可用于计算，虽然它们彼此间有些差异，但都是根据开尔文(Kelvin)公式来描述曲率半径为 r 的表面上的压力 P

$$RT\ln(P/P_0) = 2\gamma V/r \qquad (2\text{-}8)$$

具有表面张力为 γ 和摩尔体积为 V 的液体的蒸气压，在平表面上时，P_0，T 和 R 分别表示绝对温度和气体常数；对于范围为 1—500nm 的孔隙尺寸均可测出。对于具有弱团聚的氧化锆粉末块体测出了不同的孔隙尺寸分布，如图 2-7 所示(Van de Graaf 等，1983)。由图可见，4MPa(4MN • m^{-2})压力制备的坯体其孔隙分布呈现双峰，而由 8MPa 压制的坯体呈现单峰，且分布宽广。随着压力增大(95MPa 和 400MPa)孔隙尺寸亦减小。这说明 BET 分析结果或多或少与预测相一致。

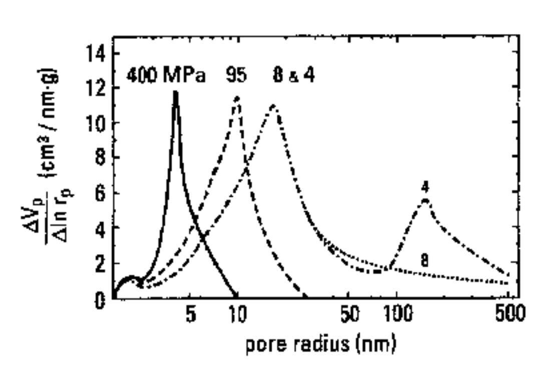


图 2-7　N_2 吸附脱附法测定的孔隙分布，试样分别是于 4、8、95 和 400MPa 压力下压制的 ZrO_2 块体，与图 2-3 中丙醇已洗过样品对应。只在 4MPa 压力时观察到有双峰，清楚表明出现有团聚。在 8MPa，在对应的孔隙曲线弯曲处以下，团聚体间的空隙已大大消除，更高成型压力(95MPa，400MPa)将内团聚体孔隙尺寸移至更小

• p. 46 •

2.4.2　压制成型

压制成型可分为两种。第一种为模压，是将一定量的粉料填充模具内，在一定载荷下压制成型。该成型由于载荷为单向的，也称为单向压制成型。第二种方法为等静压，此法是通过液体对置于容器内的预成型体施加各向均匀的压力，使坯体压实。James(1983)对等静压成型技术进行了详细论述，Broese Van Groenou(1982)对此进行过综合评述。

2.4.2.1　模压成型

可采用干粉料或湿粉料进行模压成型。对于干粉料模压，为了增加粉料间粘接性也可加入少量水，一般在 5Vol%以内。如果颗粒间粘着力不够(这种情况经常出现)，可选用"硬"或"软"的粘结助剂。前一种"硬"粘接剂在粉料中产生非常硬的团聚，有助于流动性提高，但缺乏自润滑性；后一种"软"粘结剂，使粉料流动性变差但润滑性好。"硬"粘结剂如糊

精和丙烯酸盐，石蜡和阿拉伯胶则属软粘结剂。像聚乙烯醇(PVA)和甲基纤维素(MC)则是介于上述两者之间的中性粘结剂。为改善润滑性有时也使用类似石蜡油和硬脂酸液体这样的润滑剂。干压成型压力通常为 20—100MPa，单向压制速率从 0.01—5s^{-1}，高速旋转加压速率可达 100s^{-1}。干压成型的质量偏差大约为1%，尺寸厚度偏差可达到 0.02mm。在湿法压制成型中，粉料中需加入更多的水，通常为 10Vol% -15Vol%。也常使用粘接剂。湿法成型的质量容差比干压大，大约为 2%。

• p. 47 •

在干压成型中，坯体内密度变化总是存在的，这主要是由于模具填充的不均匀和压制过程本身造成的。使用流动性好的粉料可增加充模均匀性，通过粉料形成适当的团聚可增加其流动性。如采用喷雾干燥。有时可通过振打填充方法来进一步改善填充性，该方法是在填充模具后进行振打。为了避免坯体内密度变化，一种简单的改进方法是采用双向加压。此外，一种新的方法是压制过程中采用超声波振动(Boch 和 Rogeaux，1986)。特别是在压制初期，超声波的作用(典型的为 20kHz)可使均匀性得到很大提高，特别有利于除去坏体中大的空(孔)隙。坯体均匀性的改善可明显提高烧结后材料抗弯强度的韦伯模数(Weibull modulus)(见 11 卷第 10 章)。虽然这种方法可大大改善充模均匀性，但由于干压成型本身局限性，坯体仍存在密度变化。在后面的章节将对此进行讨论，为了清楚阐明这种影响，讨论将限于圆柱成型过程(Broese Van Groenou 和 Knaapen，1980)。在类似于圆柱的圆片试样的压制成型中随试样高度增大，密度差异增大。在横截面靠近底部的边角处从上面加压出现较低密度，而上部边角处密度通常较高。在上部中心部位减少压力产生两个影响，一是中心部位以下出现两个凸起部，具有高密度。第二，在顶部的不连续性不会影响底部密度，密度增加并不依赖于其准确形状。如果改变成负曲率，即凹处部位密度更低，面凸起部位处的密度总是增加(图 2-8)，对于复杂形状成型上述情况也存在。增加压力可提

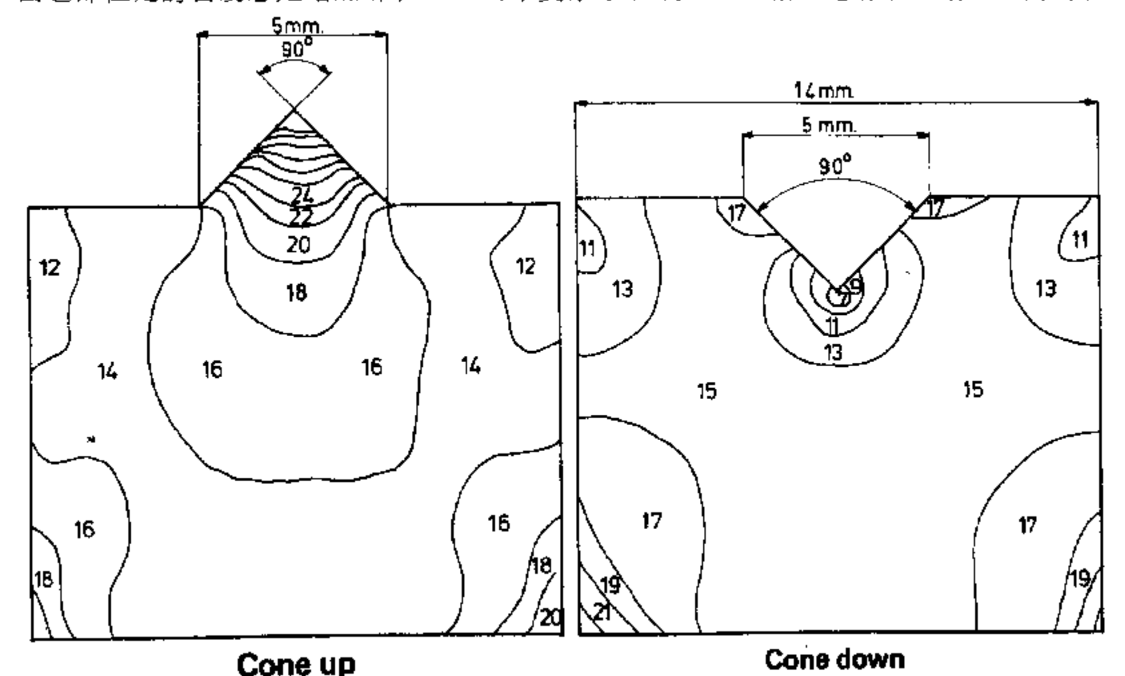


图 2-8 铁氧体部件成型体横截面上密度分布。高数字对应于低密度，而低数字对应于高密度(所给出的数字实际上是坯体 X 射线转换图象的光学密度)。中心柱以下(正的边角)之高密度可明显被区分，柱心上部(负边角)可观察到低的密度，注意由于模壁的摩擦上部或下部边角处密度也有差异

高坯体的密度，通过增大密度，成型坯体的其它性能如硬度，杨氏模量和强度也会提高。
·p.48·

除了粉料特性之外，干压过程及加载周期特性也是很重要。这包括模具设计，喂料和周期控制，主要包括荷载或位移控制，保压时间和脱模方式。对于软粉料通常使用耐磨钢。选用增硬到Rockwell C58-60的AISI-60的钢则更好，小批量时也可用被增硬到Rockwell C 61—63的AISIA2钢。对于磨损较大的粉料可使用钴含量3%—17%的金属模具。钴含量较低，晶粒细小，这种金属具有更好的耐磨性和易加工性。钴含量高的金属材料晶粒尺寸大具有较高强度但磨损快。因此模具材料的选择，首先是合适的钴含量约13%—15%，对于不规则形状模具为了减少损坏，可使用钴含量更高的金属材料(Magdic，1984)。模具寿命视材料不同也变化很大，通常可使用几万次，现在有些可使用10万次。为了增加耐磨性，有时可在模具表面进行涂层，如TiN或TiC涂层。对于软粉料的干压成型，上述涂层后的模具可显著增加使用寿命，但对于通常使用的陶瓷粉料，涂层的成本比模具寿命的改善会更高。

干压过程的控制有两种选择，即控制荷载或控制位移。若每批粉料特性变化不大，则选择何种加载方式对制品性能影响不大。这两种成型制度都有其优点和缺点。当粉料特性不固定时，控制载荷进行加压成型的坯体密度稳定，但尺寸有变化，而用位移控制方式加压所得坯体尺寸一致，但密度有变化。尽管上述两种方式都会出现不均匀性，但实际生产中，使用位移控制较为容易。

2.4.2.2 等静压成型

冷等静压成型[Cold Isostatic Pressing(CIP)]又可分成两种形式：干袋式和湿袋式。湿袋式等静压技术是将预先成型的坯体放入可变形的包套内，然后施加各向均匀的压力，当压制过程结束，再将装有坯体的湿袋从容器内取出。这种技术优点是成本相对较低，且成型不同形状制品的灵活性大。湿袋式等静压压力可达500MPa。在实验室和一定规模生产中均可采用该技术，且可成型中等复杂程度的部件。其缺点是在一定时间内成型制品的数量较少。而干袋式等静压成型技术，粉末批量地填入柔性预成型模具内，然后施以等静压。由于干袋被固定在设备中，当压制完后，成型制品退出。"干袋"式成型周期短，模具使用寿命长及便于进行大规模工业化生产。所用模具材料有聚氨酯合成橡胶或硅橡胶。相对于湿袋式，干袋式等静压压力较低，一般在200MPa内(2000MN·m^{-2})。大家最熟悉的陶瓷火花塞元件就是用干袋式等静压成型，压制时间通常只有1—2s。上述两种等静压成型中容易产生下述几种缺陷，如图2-9所示(Morris，1983)。

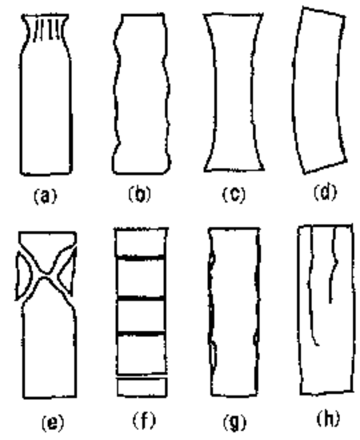


图2-9 等静压成型体中的缺陷。(a)填充不均匀而形成的颈部，这与粉料流动性差有关； (b)粉料填充不均匀或装料橡胶袋无支撑而导致的不规则表面； (c)湿式等静压中因模具橡胶袋太硬或因粉料压缩性太大而形成的"象脚"； (d)湿式等静压中因橡胶模具袋无支撑而形成的"香蕉"形； (e)成型中轴向弹性回弹形成的压缩裂纹，硬粉料更是如此； (f)由于压缩裂纹而形成分层这来源于不合适的或过厚的袋材料或较弱的坯块； (g)不规则表面形状，与密封橡胶袋材料不合适或太厚，坯体强度低或小的角半径有关； (h)由于不充分的弹性因此形成的轴向裂纹

2.4.3 注射成型

• p. 49 •

陶瓷部件的注射成型是利用塑料注射成型原理的一种成型技术。在陶瓷成型过程中需将热塑性材料与陶瓷粉料混合在一起。注射成型工艺主要由以下三个环节构成。第一，热塑性材料与陶瓷粉料混合成热熔体，然后注射进入相对冷的模具中。第二，这种混合热熔体在模具中冷凝固化。第三，将成型后的坯体制品顶出脱模。注射成型后坯体中的有机物必须加以排除，通常采用烧掉方法。注射成型技术的优点是可成型形状复杂的部件，并且具有高的尺寸精度和均匀的显微结构。其缺点在于模具成本和有机物排除过程的成本比较高。另外，整个工艺过程周期较长并且伸缩性少。因此该技术适于量大，昂贵的陶瓷部件的生产。在下面的章节里将详细地讨论注射成型过程中的三个主要阶段。

2.4.3.1 混炼与熔体性质

陶瓷粉末与热塑性有机物混合物的最重要性质是可成型性和固相含量，后者决定了烧结过程中收缩的大小。可成型性取决于混合物的粘度，它是剪切速率和温度的函数。与剪切速率有关的粘度变化须具有假塑性体(Pseudo-plastic)或宾汉体(Bingham-plastic)流动行为。粘度也与固相体积分数、粉料粒径大小及分布有关。相对粘度的一种表达式为：$\eta_r=\eta/\eta_0$，η_0 为纯液体的粘度。相对粘度与固相体积分数(f)之间是 Dougherty-Krieger 关系，其近似的关系式为

$$\eta_r = (1 - f/k_p)^{-ckp} \tag{2.9}$$

• p. 50 •

式中，k_p 为实验常数，估计近似等于固体颗粒的最大体积堆积分数(0.6—0.7)。指数项参数 c 被定义当 f 趋近于零，$(n_r-l)/f$ 达到极限时的固有粘度。对于稀悬浮体 $c=2.5$。实际中 c 值稍高，常取 2.7，它取决于粉料颗粒尺寸分布(Hunter，1987)。对于团聚粉料，因子 f/k_p 应视作 $f/(k_a k_p)$，k_a 是团聚体内颗粒的堆积密度。随着固相体积分数增加粘度迅速增大。在相同粘度条件下，颗粒尺寸分布宽的粉料比窄分布的粉料体系具有更高的固相体积分数(Farris，1968)。但是从烧结性能来看又要求颗粒尺寸分布窄更有利。这与分布宽是矛盾的。通常当固相体积分数一定时，粘度随着颗粒尺寸减小而增大。固相体积分数一般在 30%—70%之间，具体大小取决于粉料形状和热塑性有机物的性质。另外，剪切应力对粘度的影响也应考虑(Hunter，1987)。

粉末与热塑性有机物的混炼是极为重要的，原则上在陶瓷粉末与热塑性有机物混合，于大约 200℃下加热揉炼混合物。一般要求陶瓷粉末无团聚。如果粉末团聚，则混合熔体的可成型性和注射充模重复性劣化。最终部件质量也受到影响(例如，在后续的脱脂过程中会产生裂纹及不均匀的显微结构)。在最后一次揉炼和除气后将热的粘塑体切成小段。冷凝后再粉碎至 1—4mm 的颗粒。

对于成功的注射成型，合适的有机粘接剂组成是非常重要的。通常准确的有机粘接剂配方各生产厂家都是保密的。表 2-5 列出注射成型常用的各种有机粘接剂。

• p. 51 •

2.4.3.2 混合熔体的注射成型

混合物料颗粒通过料斗喂入注射机内，由螺旋输送至加热区，物料受热熔融，再被注入模具。因为模具温度远低于熔融物料的温度，模腔内熔体很快凝固。稍后已凝固成型的制品被顶出脱模。注射成型这一过程的参数有熔体温度、机筒内传送物料挤入模具的压力和冷却速率。这些参数又依赖于设备参数如注射温度、注射压力、注射速率和模具的设计。特别是模具的设计比在塑料成型中更加重要。因为与纯热塑性塑料相比，陶瓷注射成型的混合熔体具有更高的粘度，高的磨损率和热导率。模具设计是否合理也决定注射中是否产生"射流"。射流是熔体从浇口进入模具的一种非渐进方式，即熔体直接被喷射进入模具，这种非均匀的填充最终反映在成型制品显微结构的非均匀性。如果浇口位于厚截面前端，最容易产生射流，虽然也通过改变原料物性来减小这种影响(Mangels 和 Trela, 1984)。

表 2-5 注射成型用有机粘接剂

组成	注释	
粉末	→	氧化物、非氧化物、金属
+热塑树脂		高聚物
	作用	——硬实但有脆性制品
		——低固相体积分数
		– 宏观不均匀性
		-微观不均匀性
减粘剂	→	油一类物质
	作用	——提高填充性
		——增加弹性
		——制品仍不均匀
润滑剂	→	石蜡
	作用	——提高流动性，充模性
		—宏观均匀性
表面活性剂	→	硅烷，钛酸酯
	作用	——改善微观均匀性

在注射成型过程中，压力通常可精密地控制，目前已有全部采用程序控制的注射成型设备。

2.4.3.3 脱脂

注射成型后的坯体，其内部有机物必须排除。这一过程可通过化学萃取或加热方法来完成。后一种方法常被使用。图 2-10 示出一典型加热脱脂的温度-时间曲线。在加热脱脂过程中，有机物很容易产生碳化，须加以避免。在脱脂初期，成型体会变软，由于自身重量可能产生变形，开裂。这些都应注意避免。裂纹产生也可能是来自注射成型体的残余应力(特别是孔的周围和尺寸厚之处，见图 2-11)或者是有机物的挥发和分解过快、有机物分解产生放热会进一步加速分解速率。成型体的形状和厚度对脱脂的进行也有很大影响。厚的制品要求低的加热速率，因而制品的厚度和形状复杂程度成为脱脂过程的主要限制因

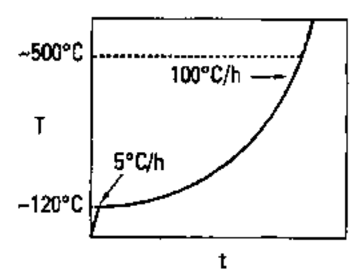


图 2-10 注射成型部件脱脂的典型温度-时间曲线，低温时，采用低的加热速率，而在较高温度时，可采用较高的升温速率

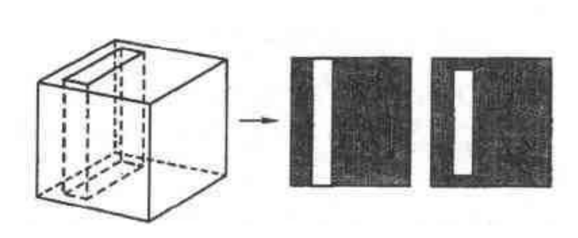


图 2-11 注射成型坯体中典型缺陷示意图，在厚截面的中心和边角处经常出现裂纹

素。然而如果控制的好，亦可得到形状复杂又非常均匀的脱脂部件。作为一个实例，图2-12示出形状复杂的氧化锆注射成型部件(de With和Witbreuk，1993)。

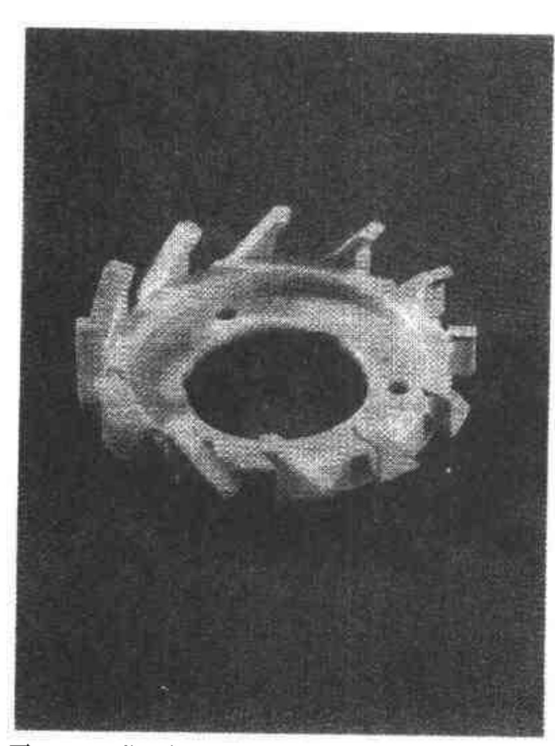


图2-12　形状复杂注射成型体的一个实例——钇稳定四方氧化锆(Y-TZP)部件。材料的相对密度为99%，晶粒尺寸约为0.3μm

排出有机物的脱脂过程的控制随制品不同而有很大区别。像氧化铝这样比较惰性的材料只须控制温度即可。但对于像钛酸钡这类较敏感的材料则需要进行严格控制。在后者情况下对脱脂炉内氧含量进行控制是非常有利的。如果氧的分压超出某一规定限度，则工艺过程可中断或进行调整。

·p.52·

2.4.4　挤出成型

上面讨论的陶瓷注射成型源于塑料的注射技术。挤出成型则是从冶金技术发展起来的。冶金工艺中一块金属部件可通过挤出口挤压而得。在陶瓷的挤出成型中，陶瓷粉末与粘接剂混合后被挤出成型这一过程中也需加入润滑剂和表面活性剂。与注射成型情况类似，挤出成型的最佳配方也主要是经验性的。挤出成型中物料加入挤出机后被传输到真空脱气室，塑性泥料的气泡被排出，然后再通过挤出口成型。挤出成型的推力由挤出螺杆(Archimedes螺杆)或柱塞提供。使用挤出螺杆的优点在于挤出成型压力低，但挤出螺杆可能会引入较多的杂质。这一缺点可通过在挤出螺杆表面进行相同组分的陶瓷涂层加以克服，但这种涂层的使用寿命可能不一定很长。

·p.53·

2.4.4.1　工艺控制

陶瓷原料的挤出成型性能取决于许多参数，与原料和设备均有关。原料特性主要包括：

1)挤出筒壁的粘附性。为了减少原料与筒壁的摩擦，这种粘附力应尽量小。

2)物料内部的摩擦。高的摩擦不利，可使挤出螺旋直径与模具直径比值减小。

3)原料的内聚粘着力。原料内粘聚力愈小，则愈容易产生缺陷，制品开裂时能承受的塑性应变愈小。

4)颗粒形状和大小。片状颗粒将在成型体内引入层状结构。因此会增加层状缺陷。细的颗粒有助于改善挤出成型，颗粒分布宽亦可改善挤出成型。

塑性料成型性能常用其屈服值表征。屈服值大小可通过挤压塑性料经过一规定的小孔而方便测得。作为一个实例，图2-4示出不同批次的氧化铝塑性料屈服值。从该图可计

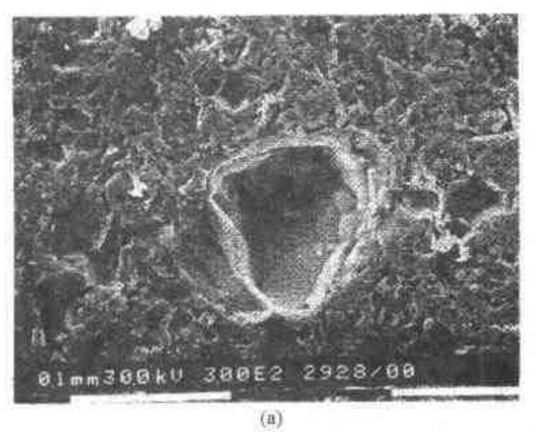
算出样品标准偏差达到10%。

挤出成型设备的参数主要与螺杆和模具设计有关。对于挤制螺杆其主要参数是螺距、锥度、叶片数和挤出速度。与模具有关的参数有锥度、长度、压入角和模具的准确安装位置。最后，有效传输率和除气过程也是很重要的。挤出成型坯体的干燥方式很大程度上依赖于成型坯体。连续式微波干燥如今已成为一种方便有效的干燥形式。

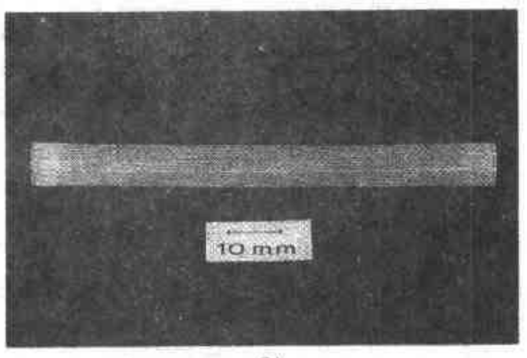
如果上述参数不能得到最佳控制，将会在挤出的制品中引入严重的缺陷。最主要的缺陷是分层，表面和边角缺陷及坯体产生撕裂。后者常沿轴向开裂并贯通整个制品。层状缺陷来源于挤出过程的层状流动，颗粒形状变化会对其有影响。通过改进模具设计和（或）对原料较好的揉练可减少这些缺陷，表面和边角的撕裂主要来源于挤出成型料和模具之间的内部摩擦。而剥落主要由于塑性料内粘聚力与摩擦之间的不平衡导致。

对于挤出成型以及注射成型，使用尽可能均匀的粘塑性料是非常重要的。这意味着除了良好的混练外，还需排出气泡，因为气泡的存在常使最终制品产生缺陷。图2-13示出氧化铝挤出成型部件的缺陷。

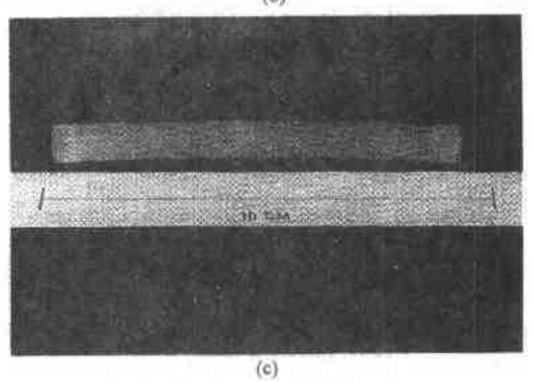
挤出成型是一种由许多因素控制的精细成型过程，它主要用于大规模制品的制备。除了形状简单的管状和棒状制品外，也能成型形状复杂部件。最有吸引力的是蜂窝状结构制品，如用低热膨胀材料锂铝和镁铝硅酸盐制作热交换器和催化剂载体（Katz，1980）。或用改性的钛酸钡（$BaTiO_3$）［正温系数电阻（PTCR）瓷］（Wada，1980）。



(a)



(b)



(c)

图 2-13 用作钠灯管的氧化铝挤出管中的缺陷
(a)“白点”，实际上是粘塑料内未被排出的气泡；(b)“条带缺陷”空气泡的夹裹；(c)挤出管产生弯曲变形

2.4.5 注浆成型

注浆成型已发展为多种形式。普通注浆成型在实验室中经常采用。而在工厂生产中则更多地使用由普通注浆发展起来的其它注浆方法。在所有的注浆技术中，浆料被倒入多孔模具，通过毛细管力或外加压力使溶剂排出。注浆成型可以较低成本制备出形状相当复杂的制品，但生产效率较低。这种技术可方便灵活地应用于实验室及工业生产，例如卫生洁具就是由注浆成型制得。

2.4.5.1 普通注浆成型

注浆成型工艺是一种非常简便且灵活性强的成型技术。浆料可被定义为在液体中(通常是水)含有高固相体积分数(45%—60%)并加有一种或多种分散剂的流体。典型的分散剂有聚丙烯酸铵、油酸和羧甲基纤维素。浆料注入模具后,模壁从浆料中吸取水分从而沿模壁形成固化的坯体。经过一段时间当模壁坯体达到足够厚时,再倒出剩余的浆料。待厚层部分干燥后再脱模。注浆成型通常用于空心坯体的制备。如果使用的泥浆具有类似凝胶的行为,则可能使泥浆保留在模具内直到部分或全部形成凝胶从而形成固态坯体(凝胶注模)。泥浆的流变性和注浆特性主要取决于粉料类型、颗粒尺寸分布、比表面积、体系 pH 值及加入的改性剂。

• p. 55 •

浆料制备最常见的方法是湿法球磨。浆料显示触变性(剪切变稀)和高的密度对成型是有利的。颗粒尺寸分布宽的浆料容易获得这一特性。根据 Andreasen 累积尺寸分布公式可求出浆料一个高的合理密度

$$F(x) = (x/X)^m \tag{2-10}$$

式中,x 为颗粒尺寸,X 为最大颗粒尺寸,指数 m 介于 1/3 与 1/2 之间(Gray,1968;German,1990)。然而,陶瓷的烧结,要求窄的颗粒尺寸分布,在这种情况下泥浆则倾向于转变为胀流型(剪切厚化)。表现在浆料制备过程中粘度变化可从最初大约 0.1Pa • s 到最终阶段的 3 或 4Pa • s。为了使粘度恒定不随时间变化,有必要对浆料进行陈化,另外,还须对浆料进行脱气以提高坯体均匀性,泥浆的脱气比塑性料要容易些。

注浆成型中沉积厚度从理论上可精确地估算(Tiller 和 Tsai,1986)。考虑到模具有限的可渗透性 K_m,和沉积层的可压缩性,沉积层厚度 L 对时间的关系可由下式得到:

$$L^2 = \frac{2Pt/\eta}{[f_c/f_s) - 1]k_c^{-1} + [(f_c/f_s) - 1]k_m^{-1}} \tag{2-11}$$

式中,k_c 为沉积层的渗透性,f_c 是沉积层的固相体积分数,f_s 是浆料中固相的体积分数,P 是压力,η 是浆料粘度。根据沉积速率可知沉积层的孔隙率是关键的,它受浆料絮凝程度的影响。每一种浆料其最大沉积密度都有一个最佳孔隙尺寸。

在注浆成型中,粘度和屈服值是浆料可测量的最重要性质。因此常需进行测定。应当指出它们又是时间的函数。因为浆料陈化可明显改变其大小,时间对粘度的影响通常是由于絮凝造成,只能通过制备出更稳定的胶态悬浮体解决这一问题。

模具一般由熟石膏($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)制得。加入水后熟石膏水化形成具有针状晶形的石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)联锁体。虽然每公斤熟石膏水化的理论加水量仅为 0.185kg,但实际上加水量范围为 0.4—1.2kg。石膏模具加水量对吸附能力有很大影响。例如,0.4 份水和 1 份熟石膏的混合物能够吸收相当自身重量 20%的水量,而 0.9 份水与 1 份石膏混合物能吸收相当于自身重量 50%的水量。注浆成型中有时也使用脱模剂,典型的脱模剂是石墨、滑石粉、油类和淀粉。虽然从原理上讲注浆成型体可达到高的均匀性,但在一些情况下,如果一次注浆充模不能在模壁处形成足够的厚度,则最终制品中在第一次与第二次充模的界面处易产生缺陷(见图 2-14)。为获得连续均匀的坯体,须严格控制浆料的物理的和胶态的特性。其次,注浆工艺过程如粉末、添加剂、混合、注浆速率和温度都应尽可能合

理控制。

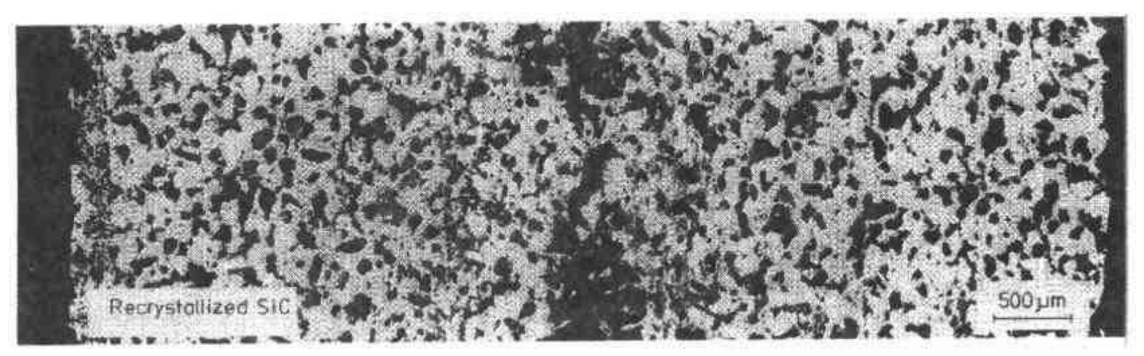


图 2-14　注浆成型多孔 SiC 部件的横截面，由于重复注浆在坯体中形成不均匀的密度分布

2.4.5.2　其它注浆成型技术

普通注浆（slip casting）成型技术不断地被改进，于是出现了压力注浆（pressure casting），真空注浆（vacuum casting），离心注浆（centrifugal casting）和超声注浆（ultrasonic casting）。在压力注浆中，用外加压力来替代毛细管力，即采用气密性柱塞将泥浆压入模具，这使得注浆厚度更容易控制。对于真空注浆，模具周围被抽真空，对浆料产生一个物理压缩力，必须限制到 1bar（$10^{5}N \cdot m^{-2}$）。离心注浆可用于复杂形状部件的成型，即使流道很小时被旋转的模具可保证浆料完全充满模腔。在超声注浆成型中，超声作用可增加密度或改善触变性浆料的流变行为，有助于促进气泡排除，改善均匀性。一般超声波的频率为千赫兹（kHz）。此外，另一种与上述成型技术相联系的成型方法是电泳沉积。在这种成型技术中浆料固化的驱动力来自于电场，此法可用于成型均匀的薄壁制品。

• p. 56 •

2.4.6　流延成型

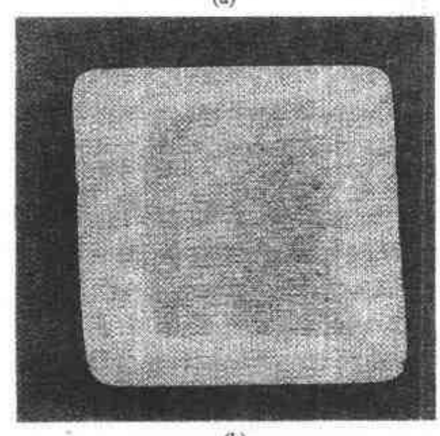
陶瓷的流延有多种形式，最熟悉的就是刮刀流延成型（doctor blade process）。此外，不常用的方法还有纸带式成型（paper casting）和轧膜成型（rolling processes）。

2.4.6.1　刮板流延成型

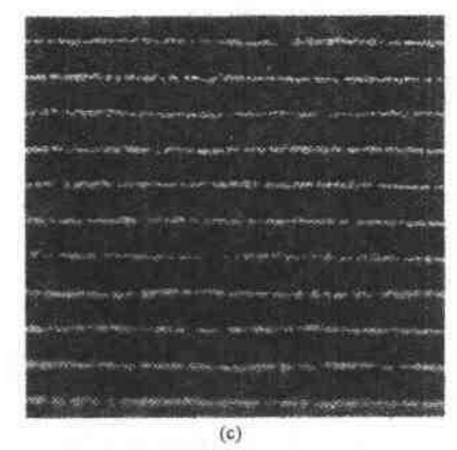
刮板成型工艺中，所用浆料由粉末和溶剂制得。为了改善粉料的分散性常加入一些添加剂。另外，当体系达到良好分散状态和团聚消除后再加入粘结剂，这样获得的浆料可不含气泡。制得合适的浆料后，再将浆料置于刮板前方的储浆槽内，储浆槽底部的载体薄膜可沿刮刀拉伸。浆料通过刮刀形成薄层并粘接在薄膜载体上。随后薄层浆料通过强力加热而干燥，然后缠绕成卷。现在也可不使用载体薄膜，浆料直接由循环的不锈钢钢带输送。为了避免干燥后的浆料粘接在钢带上，钢带进入储浆槽时须经洗涤并涂上反粘接剂，这样就可制得浆料膜片。膜片厚度范围可从几个微米到 1000μm。刮板成型厚度常在 50—500μm。刮板流延成型主要用于电子陶瓷如电路基板，电容器电介质，蜂鸣器，超声马达用的压电陶瓷。在这些应用中，粘结剂的排除和金属薄片的叠加是非常重要的（见图 2-15），下面将详细讨论溶剂、粘接剂和流延、干燥的工艺过程。

• p. 57 •

(a)



(b)



(c)

图 2-15　陶瓷多层电容器(CMCs)中缺陷。(a)由于脱脂不当产生的内部分层;(b)由于叠层误差形成的电极偏心和(c)由于带浇注的金属膜脱气不完全形成的大气泡

2.4.6.2　溶剂粘结剂体系

刮刀流延成型中对粘结剂要求是:干燥后坯体有足够的强度和柔韧性,烧结后无杂质或留下很少杂质,可溶解于合适的溶剂中,并且价格不太昂贵。溶剂可分为水和有机溶剂,出自于环境考虑,倾向于水溶剂体系。对于水基系统聚乙烯醇(PVA)是最常用的粘接剂。有机溶剂的选择取决于成型膜片干后的厚度,对于厚度为 10 或 20μm 的膜片,常用丙酮作溶剂,聚乙烯醋酸酯为粘接剂。对于厚膜片,可使用甲苯或三氯乙烯连同聚乙烯醇一起作为粘结剂。此外,还有一些其它体系也得到使用。在刮刀流延成型中为了在干燥后获得更好的柔韧性便于输送常加入一种或多种增塑剂。例如,苯溶剂体系使用聚乙烯乙二醇(PEG),丁酮溶剂体系用邻苯二甲酸二丁酯作增塑剂。还有许多别的有机化合物也可用作增塑剂。此外为了使粉料很好地分散于溶剂中,常需加入反絮凝剂。酯肪酸类的丙三酯,如丙三基油酸,丙三基硬酯酸都是合适的反絮凝剂。制备流延成型用的浆料通常分二步,首先,在没有加入粘结剂和增塑剂时将粉料与溶剂一同球磨,然后再将浆料与粘接剂和增塑剂混合。通常浆料球磨后再加入粘接剂和增塑剂,这是因为球磨前若加入会产生高的粘度,从而影响正常的球磨。

• p. 58 •

2.4.6.3　流延及干燥过程

制备好浆料后,还须在真空(几个毫巴)条件下对浆料进行除泡,真空除泡时并伴随轻微的搅动。为了避免残余气泡在膜坯中产生针孔(如图 2-15C 所示)必须除泡。除泡后的浆料再经过筛以除去大颗粒或没有溶解的粘接剂。经过上述工艺处理后浆料的粘度通常为 3Pa • s。流延过程中刮刀与传输带之间的开口宽度应当很好控制。例如可通过微米螺柱调节。为了提高膜坯厚度的控制精度,有时采用双重结构刮刀。在这种场合,还常采用温控的输送带。膜坯厚度 L 取决于浆料粘度 η,流延速率 ν 和传输带与刮刀之间开口高度 h。流延速度一般为 0.2—5cm/s,流延的膜坯厚度可从 Chou 等(1982)给出的公式估算。作者假定浆料为牛顿流体,应用斯托克斯方程得到

$$L = (\alpha\beta\rho h/2\rho_t)[1 + (h^2\Delta P/6\eta\nu T)] \quad (2\text{-}12)$$

式中，T 为刮刀厚度，ΔP 为压力差，ρ 为浆料密度，ρ_t 干燥后膜坯密度。宽度校正系数 α 应考虑到分散浆料流动间接宽度，对于宽刮刀估计该校正系数接近1。堆积校正因子 β 为校正干燥期间重量损失，对于密堆情况估计接近0.6。

流延后的湿膜片通过加热的空气流直接干燥。干燥过程可粗略分为两个阶段：在第一阶段，干燥速度近似为恒定，这时浆料流延的膜片仍呈流动态。液体通过扩散或毛细作用很容易被传输到膜表面，这时应注意避免产生结皮；在第二阶段，干燥速率逐渐下降，这一阶段受到热流向膜坯内部流动的限制。

除了粘度外，膜坯内固相体积含量对于最终膜坯厚度具有很大影响。图2-15示出对应于不同膜层层数时的固体含量，从图中明显可见固体含量变化可达1%，由于固相含量是影响烧结后膜坯厚度的主要因素，因此必须尽量使固相含量控制在一定范围。

2.4.6.4 其它流延成型

从流延成型工艺变化而来的一种为纸带式成型，该工艺是由一种低灰份的纸受拉通过浆料槽。干燥后表面涂有浆料层的纸带被卷成卷，这种膜坯比刮刀成型更薄。

轧膜成型也是一种带式成型，其工艺特点介于注浆与挤出成型之间。成型料呈粘塑态，工艺过程是将陶瓷粉料和有机粘接剂(也可以是一些其它添加剂)混练得到这种粘塑体。粘塑体放入轧辊之间，通过轧辊而成型为带状。为了得到准确的膜坯厚度，粘塑体料须经多次轧膜。达到要求的厚度后，膜片卷筒成型。采用此法制得的膜片厚度大于刮刀流延法，一般为几百个微米或者更大些。

• p. 59 •

2.4.7 各种成型方法的比较

通过上述各种重要成型技术的叙述，可对其进行一个综合的评价。注射成型，挤出成型，注浆和流延成型这些方法都需有成型前预处理这一阶段。在这一阶段，成型粉料的分散，反絮凝和润湿都是非常重要的。这一阶段的目的是改善成型料的流变行为及最终工艺优化。这对制品的均匀性是很有利的。另一方面，用于干压成型的粉料几乎不需预处理，但是制品的均匀性差。更详细的比较还应考虑喂料成型灵活性、产品均匀性成型速率和成本。表2-6示出上述几种成型技术的比较。由表可知，干压成型、注浆和挤出成型用于实验

表2-6 成型技术的比较

成型方法	成型用料	DF[a]	均匀性	效率	成本[c]
模压成型	粉料	2.5[b]	差	中等	低
等静压	粉料	2.5[b]	中等	中等	中等
挤出	塑性料	1.5[b]	中等	高	中等
普通注浆	悬浮体	2.5[b]	合理的	低	低
流延成型	悬浮体	1	好	高	中等
注射成型	塑性料	3	好	中等	高

a DF：可成型尺寸自由度； b 成型限制，2维和3维制品难以成型； c 对准确形状依赖性较强。

室是比较合适的。从生产角度出发，应首先考虑注射成型、干压成型、等静压、流延成型和挤出成型这些技术，但实际上几乎所有的成型技术都在实验室或工厂中得到应用。

2.5 烧　　结

陶瓷的烧结方法有明显不同，这包括烧结炉的类型及其控制参数，根据材料对显微结构要求不同，烧结过程的控制不同（见表 2-2）。

2.5.1 烧结炉

· p. 60 ·

烧结可在不同的烧结炉中进行。普通管式或箱式炉使用温度可达 1500℃。在管式炉内气氛控制相对简单，但是试样尺寸受到限制，箱式炉则正好相反。对于烧结温度在 1200℃内，装有 Kanthal 元件的炉子常被使用，例如，含有硅的合金可产生 SiO_2 保护层，这种保护机理仅在空气中烧结时有效。对于高于 1200℃或到 1600℃时，SiC 为加热元件和称为"Super Kanthal"，准确的说是二硅化钼（$MoSi_2$）发热元件可被使用。上述两种情况下使用具有保护作用的 SiO_2 涂层可以使用，在 1500℃以上烧结炉的操作困难急速增大。一种新型的炉子是真空炉不是使用石墨（碳）发热体就是高温耐热金属（Mo，W，Ta）发热体。碳发热体可达到一个较纯的 10^{-2}mbar 真空度的烧结环境。高温耐热金属则可获得更好真空度（约 10^{-4}mbar），但是发热元件比碳发热体容易挥发。在这种类似的炉子里用钨发热体温度可达 2500℃，用碳发热体可达 3000℃，用不着太复杂办法。一种采用 ZrO_2 作为发热元件的烧结炉在空气中使用温度可达 2300℃。另一种实验室用的通过红外辐射加热的炉子其温度可达 1700℃，升温和冷却速率都非常快。工业上多使用的大容积箱式炉通常都有装样系统，SiC 加热元件被广泛地使用，当然，其它一些加热系统也被使用。

2.5.2 温度

对于烧结来说，显然温度是最重要的控制参数。实际上很多种测量温度的方法都在使用，例如热电偶，光学高温计，最高温度指示用的温锥。含有 10%铑的铂铑电偶在 1500℃以内使用最多。温度更高（达到 1700℃）时可使用敏感性稍差的 B 电偶（Pt/6%Ph-Pt/30%/Rh），而像 B_4C-C 这种电偶使用温度可达到 2200℃。对于光学高温计，主要有两种波长比较合适。单波长光学高温计在测温过程中对窗口清晰程度依赖性强，往往不能满足实际测温需要。

除了热电偶和光学高温计外，一种仅指示最高温度的测温方法也被使用。它是通过确定材料收缩来指示所达到的温度，这种温度指示器常是一个环或锥。测量温度变化范围大约在 150℃，通常每 1℃对应于 0.01mm 的收缩，测温锥又称塞格（Seegar）锥。在较少的情况下，控制参数不是温度而是有关烧结期间的收缩或脱脂期间的重量损失这类物理参数。因此，烧结速率的控制是很重要的。

炉内温度分布是很重要的。要得到均匀致密的部件就需要均匀的温度场。炉内温度均匀性常常被估计过高。实际上炉内不同部位的温差可达 50℃，整个炉腔内温差在 10—20℃情况很少。温度均匀性测量可利用最高温度指示锥。

2.5.3 气氛和烧结助剂

·p. 61·

对于烧结气氛主要需从产品和环境两方面考虑。烧结环境包括烧结炉内水份或氧气含量,或通常指气体分压。通常烧结过程希望具有稳定的烧结环境。但在实际烧结过程中,为了控制材料中缺陷及化学组成,有时在加热和冷却期间气氛是加以变化的,这称为化学计量工艺控制。

烧结过程中为了避免材料挥发,常使用埋粉或包封。对于埋粉烧结常将烧结性差的粉末与制品粉末或组成相近的粉末混合在一起,待烧制品埋入该混合粉末中并被烧结。埋粉可抑制被烧部件的挥发。我们最熟的一个实际例子是锆钛酸铅 $Pb(Ti,Zr)O_3$ 试样埋在锆酸铅($PbZrO_3$)粉末内。对子后一种包封烧结,制品被置于惰性金属或玻璃中,少量蒸发后产生的气体分压足以阻止材料的进一步分解和挥发。

使用烧结助剂主要是加速烧结过程和(或)控制显微结构。一个最熟悉的例子是在 Al_2O_3 中加入几百个 ppm 的 MgO 提高材料的透明性。对这一掺杂烧结过程的研究已有许多文献报道。通常认为在晶界三叉点有镁铝尖晶石产生,晶界上少量的偏析可能是非化学计量的 $MgAl_2O_4$ 形成(Dorre 和 Hubner,1984)。使用的陶瓷烧结助剂有很多,每一种似乎都有自己独特的作用。应当指出在许多情况下微量的烧结助剂可显著改变显微结构和材料性能,例如在 Al_2O_3 中加入 40ppm CaO 可制备透明钠钉管(见图 2-13),使高温下 Na 光的阻碍显著减小(de With 等,1985)。

控制晶粒尺寸的另一种方法是使用晶种,通常将很少量的晶种加入到烧结粉末中。虽然对不同材料其机理不同,但通过控制晶粒生长均可获得更均匀的显微结构。这种技术已成功地应用于许多材料中,例如 $BaTiO_3$(Hennings 等,1987),ZnO(Hennings 等,1990),Al_2O_3(Kumagai 和 Messing,1985)及 ZrO_2 增韧 Al_2O_3(Messing 和 Kumagar,1989)。

2.5.4 热压或等静压烧结

·p. 62·

热压烧结通常是指在模具内加压烧结。这种技术常用于实验室,在工厂也使用。如果不使用模具,材料直接被压制则是指预锻烧,此种情况下,材料内可产生明显织构。无论是有模具或没有模具都须特别注意材料烧结中可能产生分离,因为使用的非烧结性粉末本身就是一种分离性材料。在热等静压烧结中(HIP),惰性气体被用作压力介质。对于此种烧结方法,制品须预先被烧结到闭气孔状态或是被包封后才能在加压条件下烧结。包封材料可使用不锈钢,惰性金属或是高粘度玻璃。等静压烧结通常在室温下加压到一定程度,通过升温过程压力再继续升高。如果已经烧结到较高密度的陶瓷部件再在等静压下烧结到 100%相对密度则等静压烧结过程结束。另 种不常使用的压力烧结称之为连续式热压烧结技术(Stuijts,1973)。这种烧结是下模连续式下降而上模间歇式提升,当上模提升时粉末被加入。采用这种方法原理上可制备不同截面尺寸的连续体棒。采用加压烧结可使许多材料致密化,如非氧化物陶瓷 Si_3N_4(热压和热等静压),SiC(热压和热等静压)(Wachtman,1989)和氧化物陶瓷如:铁氧体和钛酸盐陶瓷(Haratl,1975,Vol. 15,Chap 4;

见本卷 4.6.2 节)。复杂材料体系如 $Al_{23}C_6O_{21}N_6$ 采用此法也达到致密化(Groen 等,1994)。此外,热压烧结也用于集成电子元件的致密化(Keizer 和 de Wild,1994)。

2.6 烧结后材料的加工

烧结后,陶瓷部件的工艺过程并未完成,还需要进一步加工,特别是机加工(见表 2-2)。在简略讨论机加工后,我们将讨论一些可用于材料部件的检测方法。

2.6.1 研磨

正如在 2-2 节所述,陶瓷材料的机加工有多种形式。这里将主要讨论研磨机加工。更详细的描述可参见各种加工工艺书(Schneider 和 Rice,1972;Hockey 和 Rice,1979;Subramanian 和 Komanduri,1985)。

研磨加工可以被看作是一种粘接在砂轮上的单个金刚石颗粒对材料的重复性开槽,在开槽过程中随着加载增加,塑性形变和中间裂纹产生,而当研磨压力减小时侧面的裂纹又出现。侧面的裂纹被认为可使材料研磨,而中心裂纹则相当于机械加工裂纹。通常存在一个临界荷载,在此压力下产生机加工裂纹,而低于这个临界值,仅产生于塑性变形。

研磨过程的控制涉及许多变量的控制,取决于研磨用砂轮(研磨砂轮大小和粘接剂类型有青铜或聚合物、金刚砂平均尺寸、金刚石密度)、研磨机硬度、研磨参数(转速、切削深度,垂直或平行磨)。参数的选择尽管有一些理论可供参考,但实际中往往根据经验来确定。

· p. 63 ·

在通常的研磨过程中,研磨砂轮中的金刚石颗粒尺寸分布相对比较宽,这就导致受力大小在一定范围变化,所产生的侧面裂纹尺寸也不同。由于中间裂纹尺寸也会变化从而也导致强度的降低。然而,这种强度上的下降又被塑性变形所引入的压缩应力所补偿,对于氧化锆陶瓷从单斜相到四方相的相变在补偿研磨造成的强度降低方面也起着重要平衡作用(van den Berg 和 de With,1993)。再则,由于研磨可视为封闭环的机加工过程,控制振动大小的研磨机刚性,也是非常重要的。从上述机理可知,使用的研磨机大多是精细制造装有精密的砂轮(Sore,1990)。最近一种称为“无损坏”或“有延性”的研磨工艺被使用。与普通研磨相比,它可显著增加被加工制品的强度。例如这种工艺研磨的赛隆(Sialon)材料的三点弯曲强度可达 875MPa,而普通研磨只有 482MPa(Shore,1990),但是相应机加工成本也有很大增加。

另一种后加工称之抛光。在这一过程中待磨产品的棱角通过置于旋转容器内的研磨浆料被磨圆滑,从而获得光滑的表面。抛光过程中的磨损和由此而产生的残余应力对强度产生很大的影响。影响大小主要取决于下列工艺参数:抛光浆料填充程度、被磨样品与浆料之比、抛光机的旋转速率和抛光时间等(de With 和 Sweegers,1995)。

许多情况下,也需要进行精磨,特别是对于电子用材料。与研磨相类似,精磨也是根据经验。精磨效果因人而异(Clinton,1987)。但若操作过程正确,精磨可达到非常高的平整光洁度(图 2-16)。

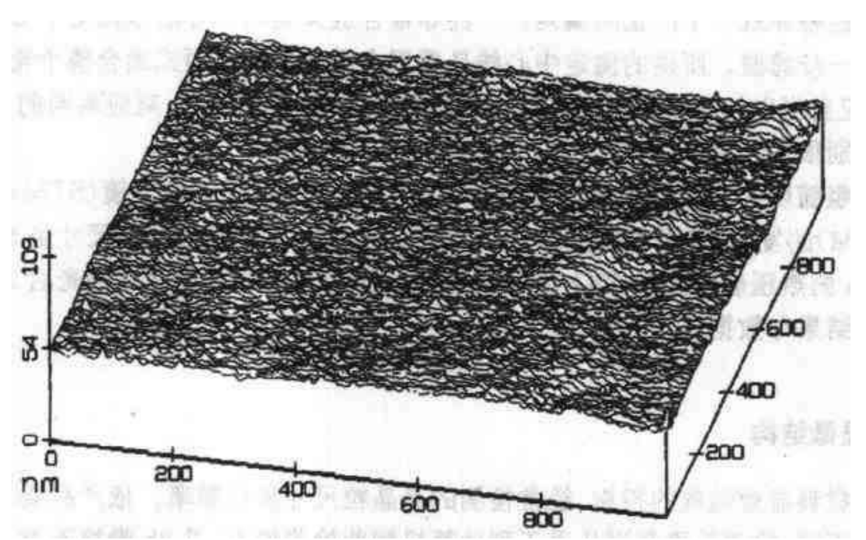


图 2-16 热压烧结 $BaTiO_3$ 精磨后的表面形貌。该材料晶粒尺寸约 0.3μm，99.9%理论密度，R_a 值为 0.83nm

2.6.2 直观几何检测

烧结后和(或)研磨加工后的部件需进行外观检测。根据产品不同，可进行全部或一部分检查。肉眼直观检查包括制品表面、疵点、裂纹、不平整度等方面。表 2-13 示出挤出成型氧化铝管的缺陷。肉眼的直观检测也包括产品内部，通常是采用显微拍照。这些显微照片能够很好地反映工艺控制如何。图 2-15 示出多层电容器(CMCs)的显微结构。产生的缺陷可归为几种，根据这几种缺陷来调整工艺过程或原材料。

几何控制检测包括各方面尺寸，表面粗糙度、非平直度、偏心度等的检验。在许多情况下只抽检一个样品，若该样品合格，则其它样品即可通过。若这个样品不合格，常需要对别的样品进行检测。这样才可作出更可靠的判断。烧结后制品的尺寸公差可以相当小，对于大尺寸(—100mm)制品相对标准公差可控制在 0.1%，而对于小尺寸制品(<10mm)相对标准公差通常会增大，例如增至 1%。

尺寸、偏心率和平面度都容易检测，但是表面粗糙度的测定似乎难些。表面粗糙度的测量通常采用表面光度仪，该仪器通过一笔尖沿中心轨迹记录样品的高度。对于粗糙度传统的参数是中心线平均值(CLA)或 R_a，其定义为

$$R_a = \left(\sum |z_i| \right) / n \tag{2-13}$$

式中，n 是中心线上点数，在此线上可测得轮廓线偏差 z_i。中心线被定义该线可将轮廓区分为上下两部分，在中心线上区和下区面积是相等的。常使用的另一个参数是根均平方差(RMS)或 R_q，其定义为

$$R_q = \left[\sum (z_i^2)/n \right]^{1/2} \tag{2-14}$$

尽管定义非常简单，亦可用于估计轨迹部分。在这里两个因子具有同一作用：第一，采用各种过滤器(滤波)，无论在测量装置上或数据处理过程中，由于有限轨迹长度记录均可消除边缘的影响。然而这种滤波器对所得 R_a 或 R_q 值具有很大影响。当使用滤波器时，R_a 或 R_q 通常减少 10%—15%(de With 与 Corbijn，1992)。第二，常重复采用滤波器来确定中心线，

这一过程也将导致一个严重的偏差。一种非常合适又简单的方法来测定中心线并且尽可能回避进一步滤波。所说的测定中心线是采用合适的低阶多项式适合整个轮廓线的最水平方法。应当指出的是，表面形貌不适于单独用这种方法来鉴定。对应相同的 R_a 或 R_q 值，可能有差别很大的形貌。

表面粗糙度的非接触测量已有相当时间了，由于扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(ATM)的发明，表面粗糙度测量变得更容易。图 2-16 示出晶粒尺寸由 STM 测定约为 0.3mm 的热压烧结的 $BaTiO_3$ 的磨光表面。这个示意图说明通过磨光后 STM 检测可获得这些结果与数据。

2.6.3 显微结构

对于材料显微结构的控制，经常检测的是晶粒尺寸和孔隙率。依产品要求不同，具体检测项目不同，检测手段范围从手工到计算机辅助检测均有(见 2b 卷第五章)。晶粒尺寸可从烧制后的表面来确定，但对于某些材料其表面晶粒大小随制品大小不同而不同。因此常制出一个试样的横截面，随后对此面进行腐蚀。化学腐蚀是一种技艺，有几条规则可遵循。热腐蚀因效果更好，因此人们采用此法更多，而较少用化学腐蚀(Clinton，1987)。热腐蚀的准确时间、温度和气氛都是非常重要的，然而要充分掌握也是不容易的。最近晶粒尺寸的检测表明不同退火周期对晶粒大小的影响不同(Dortmans 等，1992)。

晶粒尺寸控制的一个典型实例，可从测量一批氧化铝中发现：取截距为 e 的五个测量，方法是计算截在规定直径的园上的晶粒数目，得到平均截距长 $e=43.0\mu m$ 和样品标准差 $S=4.5\mu m$。只有 USL 是规定上限的，在此情况下上限是规定在 $100\mu m$。对这一特例来说该晶粒尺寸正位于规定之内。

在一些情况下，还需对其它显微特性进行确定。对于各向高度异性材料，可能产生显微裂纹。典型的例子是 $PbTiO_3$，Al_2TiO_5 和高温超导 $YBa_2Cu_3O_x$ 陶瓷材料。一种确定出现显微裂纹的简单方法是对烧结材料进行 BET 和 MIP 分析。对用普遍方法制备的，致密度为 93%的 $YBa_2Cu_3O_x$ 陶瓷(Severin 和 de With，1988)用 MIP 法测得的比表面为$0.8m^2/g$，BET 法比表面为 $1.5m^2/g$，孔隙尺寸主要为 3—4nm。若结合考虑到晶粒尺寸 10—24μm，得出的结论是这种材料具有严重的显微裂纹。这与机械性能的评估是相一致的。

2.6.4 功能特性

功能特性的测定很大程度上取决于材料特殊性。有时所有参数都须检测，有时还结合对其它参数进行一些有限的测试。例如对多层电容器(CMCs)，就需测量其电容量，损耗角、击穿场强和电阻等。通过大量制品的显微分析来检测电极沉积作用，而只需对部分制品检测其居里温度。在另外一些情况下，试样测试则更有限，例如，对于透明氧化铝陶瓷只需对少量样品进行透光检测。总之，对材料性能进行全部还是部分检测取决于制造工艺稳定性和用户两者的要求。

2.7 结束语

除了上述讨论的有关分析检测外，非常重要的一点是要对使用过的原料、设备、获取

的数据到最终产品进行各项跟踪记录并妥善保存。事实上ISO 9001国际标准对此已有陈述。可能是由于这一工作很平凡易被人忽视，过去在这方面资料保存很少。随着对质量更高要求，这种情形正在改变。

非常锁碎而又非常重要的另一个环节是最终制品的包装。除了正确安全的包装外，最重要一点就是包装好的产品上的标签，由于放错材料会大大增加成本。成本的增加不仅包括制品的重新装放，也包括后续工序被耽误造成的损失。从前面的章节明显可知，陶瓷工艺控制包括许多方面需要各种测量，如流变学、粉体力学、物理化学、化学分析等。只有当多方面准确测试考核合格后才能确定余下部分是肯定合格的。对于一些特殊陶瓷工艺制备过程考核要求更全面。

2.8 参考文献

Austin, L.G., Klimpel, R.R., Luckie, P.T. (1984), *Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling*. New York: AIME.

Boch, P., Rogeaus, B. (1986), *Brit. Ceram. Proc. 38*, 91–101.

Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R. (Eds.) (1984), *Better Ceramics through Chemistry*, New York: North-Holland.

Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R. (Eds.) (1986), *Better Ceramics through Chemistry II*, Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc.

Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R. (Eds.) (1988), *Better Ceramics through Chemistry III*, Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc.

Broese van Groenou, A.B. (1982), *Ceramic Monographs 1.4.5.1.1 – Handbook of Ceramics*, Supplement to Interceram 31/32, Freiburg i.Br.: Verlag Schmidt, pp. 1–10.

Broese van Groenou, A.B., Knaapen, A.C. (1980), *Sci. Ceram. 10*, 93–99.

Brown, R.L., Richards, J.C. (1970), *Principles of Powder Mechanics*. Oxford: Pergamon.

Chou, Y.T., Ko, Y.T., Yan, M.F. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, C280–C282.

Clinton, D.J. (1987), *A Guide to Polishing and Etching of Technical and Engineering Ceramics*. Stoke-on-Trent, UK: The Institute of Ceramics.

de With, G. (1987), *Philips J. Res. 42*, 119–130.

de With, G., Corbijn, A.J. (1992), unpublished.

de With, G., Sweegers, N. (1995), *Wear*, in press.

de With, G., Witbreuk, P.N.M. (1993), *J. Eur. Ceram. Soc. 12*, 343–351.

de With, G., Vrugt, P.J., van de Ven, A.J.C. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 1215–1221.

Dörre, E., Hübner, H. (1984), *Alumina: Processing, Properties and Applications*, Berlin: Springer.

Dortmans, L.J.M.G., Morrell, R., de With, G. (1993), *J. Eur. Ceram. Soc., 12*, 205–213.

Exner, H.E. (1983),in: *Physical Metallurgy*, 3rd ed.: Cahn, R.W., Haasen, P. (Eds.) Amsterdam: North-Holland, pp. 582–646.

Farris, R.J. (1968), *Trans. Rheol. Soc. 12*, 281–301.

German, R.M. (1990), *Powder Injection Molding*. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation.

Gray, W.A. (1968), *The Packing of Solid Particles*. London: Chapman and Hall.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1982), *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed. London: Academic.

Groen, W.A., Kraan, M.J., van Hal, P.F., Sweegers, N., de With, G. (1994), *J. Mater. Sci.*, unpublished.

Härdtl, K.H. (1975), *Bull. Am. Ceram. Soc. 54*, 210–207.

Heinicke, G. (1984), *Tribochemistry*. Munich: C. Hanser Verlag.

Hench, L.L., Ulrich, D.R. (Eds.) (1984), *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. New York: Wiley.

Hench, L.L., Ulrich, D.R. (Eds.) (1986), *Science of Ceramic Chemical Processing*, New York: Wiley.

Hennings, D.F.K., Janssen, R., Reynen, P.J.L. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 23–27.

Hennings, D.F.K., Hartung, R., Reynen, P.J.L. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 645–648.

Himmelblau, D.M. (1970), *Process Analysis by Statistical Methods*. New York: Wiley.

Hockey, B.J., Rice, R.W. (1979), *The Science of Ceramic Machining and Surface Finishing II*, NBS-SP 562, Washington, DC: Natl. Bureau Standards.

Hunter, R.J. (1987), *Foundations of Colloid Science*, Vol. I, Oxford: Clarendon.

James, P.J. (Ed.) (1983), *Isostatic Pressing Technology*, London: Appl. Sci.

Juran, J.M., Gryna, F.M., Bingham, R.S. (Eds.) (1974), *Quality Control Handbook*. New York: McGraw-Hill.

Katz, R.N. (1980), in: *Energy and Ceramics*: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 449–467.

Keizer, P.H.M., de Wild, W.R. (1994), in: *Electroceramics IV*: Waser, R., Hoffmann, S., Bonnenberg, D., Hoffmann, C. (Eds.). Aachen, Germany: Verlag der Augustinus Buchhandlung; pp. 1045–1053.

Kendall, K. (1978), *Nature 272*. 710–711.

Kumagai, M., Messing, G.L. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 500–505.

Lecloux, A.J. (1981), in: *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 2: Anderson, J.R., Boudart, M. (Eds.). Berlin: Springer, pp. 171–230.

Magdic, T.J. (1984), in: *Forming of Ceramics, Adv. Ceram. Vol. 9*: Mangels, J.A., Messing, G.L. (Eds.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 1–3.

Mangels, J.A., Trela, W. (1984), in: *Forming of Ceramics, Adv. Ceram. Vol. 9*: Mangels, J.A., Messing, G.L. (Eds.). Columbus OH: Am. Ceram. Soc., pp. 220–233.

McColm, I.J., Clark, N.J. (1988), *Forming, Shaping and Working of High Performance Ceramics*. Glasgow: Blackie and Sons.

McKenzie, J.D., Ulrich, D.R. (1988), *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*. New York: Wiley.

Messing, G.L., Kumagai, M. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 40–44.

Morris, K.J. (1983), in: *Isostatic Pressing Technology*: James, P.J. (Ed.). London: Appl. Sci., pp. 91–123.

Onoda, G.Y., Hench, L.L. (Eds.) (1978), *Ceramic Processing before Firing*. New York: Wiley.

Page, J.P., Metzbower, E.A., Shanefield, D.J., Hasselman, D.P.H. (1978), in: *Ceramic Processing before Firing*. Onoda, G.Y., Hench, L.L. (Eds.). New York: Wiley, pp. 141–151.

Palmour III, H., Hare, T.M. (1987), in: *Sintering '85*. Kuczynski, G.C., Uskokovič, D.P., Palmour, III, H., Ristic, M.M. (Eds.). New York: Plenum, pp. 17–34.

Prasker, C.L. (1987), *Crushing and Grinding Process*

Handbook. Chichester, UK: Wiley.
Reed, J.S. (1988), *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York: Wiley.
Reynen, P., Bastius, H., Fiedler, M. (1983), in: *Ceramic Powders*: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 499–504.
Rice, E.R., Tengzelius, J. (1986), *Powder Metall. 29*, 183–194.
Schneider, S.J., Rice, R.W. (1972), *The Science of Ceramic Machining and Surface Finishing*, NBS-SP 348. Washington, DC: Natl. Bureau Standards.
Schwedes, J. (1984), *Powder Technology*. Washington, DC: Hemisphere, pp. 89–98.
Severin, J., de With, G. (1988), *Proc. Brit. Ceram. Soc. 40*, 249–256.
Shore, P. (1990), in: *Brit. Ceram. Soc. Proc. 46 'Advanced Engineering with Ceramics'*: Morrell, R. (Ed.), Stoke-on-Trent, UK: The Institute of Ceramics, pp. 189–200.
Somasundaran, P. (1978), in: *Ceramic Processing before Firing*: Onoda, G.Y., Hench, L.L. (Eds.). New York: Wiley, pp. 105–123.
Stuijts, A.L. (1973), in: *Annual Review Materials Science Vol. 3*: Huggins, R. A., Bube, R. H., Roberts, R. W. (Eds.). Palo Alto, CA: Annu. Rev. Inc., pp. 363–395.
Stuijts, A.L. (1977), in: *Ceramic Microstructures '76*: Fulrath, R.M., Pask, J.A. (Eds.). Boulder, CO: Westview Press, pp. 1–26.
Subramanian, K., Komanduri, R. (Eds.) (1985), *Machining of Ceramics Materials and Components*. New York: Am. Soc. Mech. Eng.
Takeda, Y. (1988), *Bull. Am. Ceram. Soc. 67*, 1961–1963.
Tiller, F.M., Tsai, C.-D. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 882–887.
Toolenaar, F.J.C.M. van Lierop-Verhees, M.T.J. (1988), *J. Mater. Sci. 23*, 856–861.
Uhlmann, D.R., Ulrich, D.R. (Eds.) (1992), *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*. New York: Wiley.
van de Graaf, M.A.C.G., ter Maat, J.H.H., Burggraaf, A.J. (1983), in: *Ceramic Powders*: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 783–794.
van den Berg, P.H.J., de With, G. (1993), in: *Science and Technology of Zirconia V*: Badwal, S.P.S., Bannister, M.J., Hannink, R.H.J. (Eds.). Lancaster, PA: Technomic, pp. 339–346.
Wachtman, J.B. (Ed.) (1989), *Structural Ceramics, Treatise on Materials Science and Technology Vol. 29*. Boston, MA: Academic Press.
Wada, S. (1980), in: *Energy and Ceramics*: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 163–174.
Wang, F.F.Y. (Ed.) (1976), *Ceramic Fabrication Processes, Treatise on Materials Science and Technology Vol. 11*. New York: Academic Press.
Zellinski, B.J.J., Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R. (Eds.) (1990), *Better Ceramics through Chemistry IV*. Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc.

一般阅读资料

McColm, I.J. (1983), *Ceramic Science for Material Technologists*. Glasgow: Leonard Hill.
McColm, I.J., Clark, N.J. (1988), *Forming Shaping and Working of High Performance Ceramics*. Glasgow: Blackie and Sons.
Onoda, G.Y., Hench, L.L. (Eds.) (1978), *Ceramic Processing before Firing*. New York: Wiley.
Reed, J.S. (1988), *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, New York: Wiley.
Wang, F.F.Y. (Ed.) (1976), *Ceramic Fabrication Processes, Treatise on Materials Science and Technology Vol. 11*. New York: Academic Press.

3 粉体的化学制备

David Segal
Materials Chemistry Department, AEA Technology, Harwell Laboratory, Oxfordshire, U. K.
(蔡胜友 译 黄勇 校)

目 录

符号与缩语表

d	液滴尺寸
f	超声频率
ΔG	自由能变化
ΔG^*	活化自由能
ΔG_c	临界自由能
ΔG_s	单位表面自由能
ΔG_v	单位体积自由能
h	普朗克常量
I	成核速率
k	玻尔兹曼常量
n	结合水分子的摩尔数
n_t	一个原子的绝对硬度
N	单位体积的原子数
p	质子数;液滴的蒸汽压
p_0	饱和蒸汽压
p/p_0	过饱和比
r	半径
r_c	临界半径
T	绝对温度
V_m	摩尔体积
z	价数
γ	表面张力
δ_i	偏微分电荷
ρ	密度
χ_i	电负性
$\bar{x}_i$	平均电负性
χ_i^0	中性原子的电负性
d.c	直流电
DLVO	Deragin,Landau,Verwey,Overbeek(理论)
RESA	反应电极埋弧

• p. 71 •

3.1 引　　言

在90年代初期,化学方法制备粉体在实验室和工业水平上都正为全世界所瞩目。应用化学方法制备粉体就处在化学的传统研究目标和材料科学的交界上。在本章中,将简要介绍粉体的传统制备方法,以及材料对改善粉体性能的要求。在随后的部分将描述制备陶瓷粉体的主要化学方法。就实际过程而言,这些方法互不相同并且与两个化学领域相关即胶体科学和均匀成核。此外,还将介绍关于胶体体系和均匀成核的基本概念,并联系相应的各种粉体合成的化学方法。

3.2　传统的粉体制备方法

合成多组分陶瓷粉体的主要传统方法是通过氧化物和/或碳化物粉末前驱体的固相反应获得的。如钛酸钡,将 $BaCO_3$ 和 TiO_2 的粉末混合,球磨、煅烧;为了实现完全的固相反应要反复地进行球磨和煅烧。高温条件对于固相反应是必要的,如合成 $BaFe_{12}O_{19}$时,α-Fe_2O_3 和 $BaCO_3$ 混合物就必须加热到1423—1523K之间(Barb 等,1986)。这种方法的缺点是由高温造成的晶粒尺寸大和化学均匀性差,后者特别发生在添加剂的引入量很少的时候,而这种少量掺杂在电子陶瓷中则是司空见惯的。此外,还可能形成不希望的相,例如在合成 $BaTiO_3$ 时形成的 $BaTi_2O_5$。

对于非氧化物的粉体,传统的方法包括金属与气体的直接反应。例如,在1773K氮气中金属Ti氮化就产生氮化钛;由金属氮化制备的商业TiN粉体的透射电子显微镜的照片如图3-1所示(Blackburn 等,1991)。碳热还原是另一种制备非氧化物的传统方法。1273K碳热还原 TiO_2 和 B_2O_3 的粉末或在2273K用碳化硼和碳还原 TiO_2 就能获得二硼化钛(Gallagher 等,1988);而在 Acheson 工艺中,工业SiC粉体是在2073K以上碳热还原氧化硅获得的(Segal,1989)。这些非氧化物粉体的传统合成方法,其主要缺点是为了减小粒子尺寸需要用难熔材料进行深度研磨,而在粉体中引入杂质。

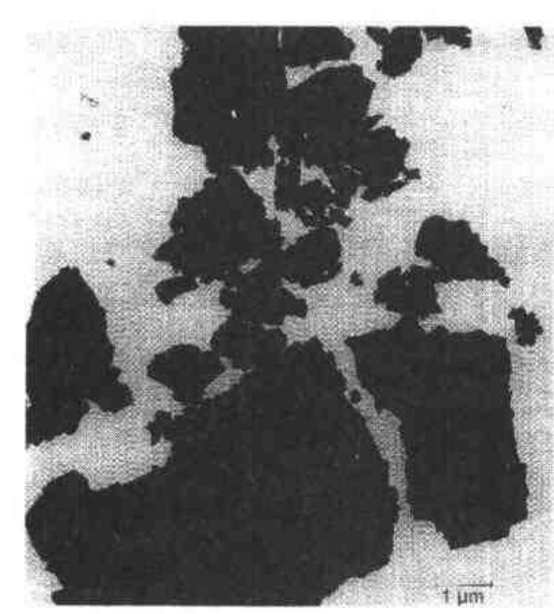


图 3-1　商业 TiN 粉体的透射电子显微镜照片(Blackburn 等,1991,courtesy of Tioxide Specialties Limited and the Institute of Ceramics)

• p. 72 •

从溶液中沉淀是制备单组分氧化物粉体的传统方法。用 Bayer 工艺制备 α-Al_2O_3 粉体的过程中,铝土矿通过水热法溶于氢氧化钠形成铝酸钠溶液。在该溶液中加入三水铝石晶种获得团聚的三水铝石粉体;而用 CO_2 气中和可得到拜尔石沉淀。水化氧化铝

在 1873K 附近可转化为 α-Al_2O_3，添加矿化剂氟化物会降低转化温度并使生成的 α-Al_2O_3 呈如图 3-2 所示的片状（Southern，1991）。当制备多组分氧化物时（见 3.6 节），为了使所有离子沉淀，并保持在分子尺度上的化学均匀性，需要小心控制溶液的各种条件。

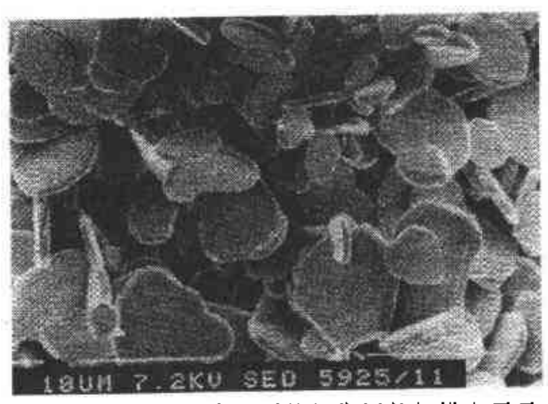


图 3-2 氟化物矿化得到的氧化铝的扫描电子显微镜照片（Southern，1991，courtesy of Alcan Chemicals Limited and the Institute of Ceramics）

3.3 改善粉体性能的条件

先进陶瓷材料是以粉体、涂层、纤维和块体等形式使用的。传统的合成方法生成的是粉体，而这些粉体并不适于制备涂层和纤维。因此，化学途径引人注目的原因之一就是其中的一些方法可以直接制备涂层和纤维，而不必经过粉末这一中间环节。而且，还具有在分子尺度上提高化学均匀性的优势，而这对电子陶瓷材料尤其重要，因为其性能通常决定于少量的添加剂。对于结构陶瓷的力学性能如强度等可以通过去除粉体原料中的团聚体得到改善。采用化学法可以获得无团聚的亚微米的粉体，这对制备结构陶瓷来说是很有吸引力的。化学法还能在较低的反应温度生成所需的晶相，这是因为各组分是在胶体或分子尺度上混合，所需的扩散距离比传统方法要小。目前在世界范围内竞相研究的制备粉体的主要化学方法将在下面介绍。

3.4 均匀成核

• p. 73 •

含有原子或分子的过饱和蒸汽中，随机热涨落会导致密度局部变化和系统自由能变化。密度变化产生原子或分子的聚集体，称为核胚，核胚可通过与蒸汽中的原子或分子结合而长大。在不同蒸汽压的蒸汽中存在着不同尺寸的核胚；蒸汽的压力则由 Kelvin 方程决定（Defay 等，1966）。Kelvin 方程指出，由于存在大的核胚，小尺寸的核胚将蒸发回汽相中。这和晶体的可溶性类似，小的晶体要比大的易溶解。核胚的尺寸 r 小于临界尺寸 r_c 时，是不能长大成为新相的；而核胚尺寸 $r>r_c$ 的能长大。核胚要形成晶核，必须克服一个能垒，这可由形成半径为 r 的球形核胚时自由能的变化来描述。这里假定体系与能垒高度相应的能量状态处于热力学平衡。ΔG 的数值可表达为（Stookey 和 Maurer，1962）

$$\Delta G = 4\pi r^2 \Delta G_s - 4/3\pi r^3 \Delta G_v \tag{3-1}$$

式中，ΔG_s 是单位表面自由能，ΔG_v 是单位体积自由能。临界半径是对应 $d(\Delta G)/dr=0$ 时的值，临界自由能 ΔG_c，即自由能的最大值，可写成

$$\Delta G_c = 16\pi \Delta G_s^3 / 3\Delta G_v^2 \tag{3-2}$$

成核速率 I，是形成能够长大成新相的临界晶核的速率。用气体动力学和统计力学的方法计算成核率引起广泛的注意（Chrisitan，1975；McMillan，1964）。成核率可写作

$$I \propto \exp[-\Delta G_c / kT] \tag{3-3}$$

式中，k 是玻尔兹曼常量，T 是绝对温度。ΔG_c 也可以表达为(Christian，1975)

$$\Delta G_c = 16\pi V_m \gamma^3 / 3k^2 T^2 \ln(p/p_0) \tag{3-4}$$

V_m 是摩尔体积，γ 是新相的表面张力，p_0 是饱和蒸汽压，p 是液滴的蒸汽压，p/p_0 是过饱和比。例如，在过饱和比为 4 时，在 $1000m^3$ 中有一个临界晶核(Defay 等，1966)，而在过饱和比为 5 时每 m^3 中有 6700 个。这表明，水蒸汽的成核发生在过饱和比 4—5 之间，实际观察也证实了这一点。

在凝聚体系如粘性液体中均匀成核，分子扩散通过相界的活化能是成核的势垒(McMillan，1964)。Turnball 和 Fisher(1949)采用绝对反应速率理论首次获得了凝聚体系成核速率的表达式。这样

$$I \approx (NkT/h)\exp[-(\Delta G^* + \Delta G_c)/kT] \tag{3-5}$$

式中，N 是单位体积的原子数，h 是 Planck 常数，ΔG^* 是假定只有短程扩散时，扩散原子从液相运动到新相的活化自由能，其它参数已经在前面定义过了。Dunning(1961)修正了蒸汽中成核的统计力学方法，获得了一个在过饱和溶液中成核速率的表达式。

在各种化学法制备陶瓷中都可发生均匀成核。如在气相反应中(见 3.13 节)原子或分子聚集并长大成新相。至于形成沉淀(见 3.6 节)和胶溶成为溶胶(见 3.7.3 节)，多核离子是成核的前驱体。在水热合成中(见 3.10 节)，同强制水解制备粉体一样(见 3.11 节)多核离子是成核的前驱体。然而，在金属醇盐的溶胶凝胶工艺中(见 3.8.1 节)醇盐水解形成的聚合物是从溶液中成核的前驱体。

• p. 74 •

3.4.1 溶液中粒子长大

过饱和液相中形成的晶核是通过溶质传输到粒子表面，脱溶并在粒子表面排列而得以长大的。Nielsen(1964，1967)用菲克扩散定律来解释晶核长大并鉴别了晶体生长的五种可能机制；其中两种机制是形成表面螺旋台阶导致螺位错的机制和由粒子周围对流引起增强的扩散速率控制机制。另外三种则分别是对应溶液中的陶瓷粒子生长机制，扩散控制长大机制，多核和单核长大机制。对于扩散控制长大机制，溶质扩散到晶核这一过程决定粒子长大的速率，而粒子长大又反比于粒子的半径。这种反比关系导致在长大过程中形成窄的粒子尺寸分布(Haruta 和 Delmon，1986)。

多核和单核长大机制的速率控制步骤与在粒子表面的反应有关(Sugimoto，1987)。在多核长大时表面成核很快，晶核之间相互聚集而不形成单层；长大速率与存在粒子的表面积无关。在多核长大过程中，粒子尺寸分布随长大变窄，但不如扩散控制长大机制那么显著。过饱和度(即实际溶质浓度与饱和溶液中溶质浓度之比)随粒子半径(Nielsen，1967)而变化显示了区分不同长大区域的界线。多核长大的特点在于占据了过饱和比 10 到 100 和粒子半径在 0.3nm 到 1μm 之间所界定的区域。在单核区域，粒子长大速率正比于表面积；表面反应(即脱溶、结晶，排列)明显比表面晶核的二维长大方式要慢。这就导致粒子要在附加的新原子层成核之前完成整层生长。粒子尺寸分布将随长大面变宽，显然，该机制不能获得单一尺寸分布的粒子。这些长大过程的重要性在于水合氧化物沉淀通常是多核长大过程(Livage 等，1990)。

通常，在粒子半径和浓度较低时，以单核长大机制为主；反之，扩散控制长大机制比较

显著。虽然在过饱和度低的时候，可能发生 Ostwald 成长，即较小的粒子溶解而大的粒子长大；但通常高的过饱和度有利于扩散控制长大和多核层长大机制。如果在粒子长大过程中保持过高过饱和度，就可能发生爆发成核。

• p. 75 •

LaMer 和 Dinegar(1950)基于硫代硫酸钠溶液中硫离子长大过程研究，首次推断了均匀成核如何产生单分散粉体体系的过程。硫代硫酸根阴离子分解产生的分子硫的浓度，能在饱和值以上继续增大直到达到一个临界过饱和浓度。随后就发生均匀的自发成核，分子硫扩散到晶核上使粒子长大；当分子硫的浓度降回到饱和值时，长大就停止了。在分析醇盐的水解(见 3.8.2 节)时，使用了这种成核后扩散-长大的观点；虽然有必要指出溶液中的均匀成核也可导致粒子长大，如在醇盐中是由小晶核的凝聚来实现的(Bogush 等，1988)。成核与长大可以同时发生(Haruta 和 Delmon，1986)，但是尽量减少起始的过饱和度可以缩短成核、长大同时发生的时间。为了避免出现局部的高过饱和度而造成失控的固相沉淀，在合成粉体时，要控制溶质的释放以便能控制过饱和度。一般地，这可以通过制造一个能控制溶质释放率的"水库"来实现；而且它对使用强制水解法制备粉体时特别重要，例如制备硫化物粉体(见 3.11 节)。

3.5 胶体状态

由定义知道，胶体是指在分散介质中分散相的尺度为 1nm 到 1μm 之间的体系。胶体体系举例如表 3-1。胶体的尺寸是指溶胶中粒子的直径，但对如泡沫这样的宏观体系则指的是膜的厚度。从表 3-1 可以清楚地看出在制备陶瓷粉体的化学方法中胶体具有十分重要的地位。溶胶凝胶工艺(见 3.7 节和 3.8 节)要涉及到分散系，气相反应(见 3.13 节)使用了烟雾，气溶胶(见 3.16 节)本身就是胶体，乳胶法制备粉体也涉及到胶体，水热法也要生成胶体分散体系。

表 3-1 胶体的分类

体系	分散相	分散介质
分散系(溶胶)	固体	液体
乳胶	液体	液体
泡沫	气体	液体
(液相粒子的)雾、烟或气溶胶	液体	气体
(固相粒子的)烟雾或气溶胶	固体	气体
合金，固相悬浮体	固体	固体

胶体体系如分散系的稳定性常用以作者名字 Deryagin，Landau，Verwey 和 Overbeek 命名的 DLVO 理论来解释，该理论把两个粒子之间的势能表达为两部分之和。第一个部分是双电层斥力；第二部分是粒子之间的范德瓦尔斯引力(Verwey 和 Overbeek，1948)。Lyklema(1991)和 Goodwin(1982)给出了关于胶体稳定性的更详细的解释。

3.6 共 沉 淀

• p. 76 •

在 3.2 节描述了用拜尔工艺制备单一成分如氧化铝陶瓷的过程。共沉淀的目标是通过形成中间沉淀物制备多组分陶瓷氧化物，这些中间沉淀物通常是水合氧化物，或者是草酸盐，因此在沉淀过程中形成均匀的多组分混合物，从而在煅烧时保证化学均匀性。共沉

淀用于制备氧化物粉体。Tosoh 公司(日本)采用共沉淀工艺，从氯化钇和氧氯化锆溶液中共沉淀出金属氢氧化物，经烘干、煅烧、球磨，得到粒径 0.3μm 的无团聚的钇稳定氧化锆粉体。Pechiney 公司(法国)采用草酸盐沉淀工艺(Bind 等，1987)制备了 $BaTiO_3$ 粉体。在控制 pH、温度和反应物浓度的条件下，向氯化钡和氧氯化钛混合溶液中加入草酸，就得到了钡钛复合草酸盐沉淀。

$$BaCl_2 + TiOCl_2 + 2(COOH)_2 + 4H_2O \rightarrow BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O + 4HCl \quad (1)$$

在共沉淀过程中引入添加剂如镧系元素，沉淀物经过滤、洗涤和干燥后煅烧。按以下步骤发生分解反应：

$$BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{373-413K} BaTiO(C_2O_4)_2 + 4H_2O \quad (2)$$

$$BaTiO(C_2O_4)_2 \xrightarrow{573-623K} 0.5BaTi_2O_5 + 0.5BaCO_3 + 2CO + 1.5CO_2 \quad (3)$$

$$0.5BaTi_2O_5 + 0.5BaCO_3 \xrightarrow{873-973K} BaTiO_3 + 0.5CO_2 \quad (4)$$

$BaTiO_3$ 粉体的氮吸附比表面积为 $1-4m^2 \cdot g^{-1}$，粒子直径 0.4—1mm，Ba/Ti 摩尔比为 0.99±0.01。草酸沉淀剂可能在煅烧后的产物中引入残余碳。Sherif(1989)指出，采用草酸法合成钇基超导体时，含氯化钇的铜、钡乙酸盐溶液在 pH=12 而非酸性条件下进行沉淀，获得了的草酸钡、氢氧化钇和氧化铜均匀混合物，这样就限制了工艺过程中草酸的需求量和碳的残留物。

使用共沉淀法成功地制备了用于变阻器的掺杂 ZnO 粉体(Haile 等，1989)：其组成为 96.5mol% ZnO，0.5mol% Bi_2O_3，1.0mol% Sb_2O_3，0.5mol% MnO，1.0mol% CoO，0.5mol% Cr_2O_3。向硫酸锌溶液中加入 NH_4OH 先得到一种碱性锌盐。因为这种碱性盐不会分解成纯的氧化物，所以将它溶于 NH_4OH 中，并通过 NH_3(气相)的蒸发使溶液的 pH 值增高。氢氧化锌的均匀成核基于在 3.4.1 节中描述的成核和长大过程。在含碳酸氨的(Bi，Sb，Mn，Co，Cr)混合氯化物溶液中，添加剂通过共沉淀过程覆盖在氢氧化锌粒子表面。采用该工艺，煅烧后可获得单分散的、无团聚的粉体。并非所有的阳离子混合物能像水合氧化物那样沉淀出来。而由于沉淀氢氧化铅是很困难的，所以在合成 $Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ 时，采用了螯合剂作沉淀剂(Kakegawa 等，1984)。这样 Ti 和 Zr 阳离子以亚硝基代苯胺($C_6H_5N(NO)$-ONH_4)络合物形式沉淀出来，该络合物经干燥、在 1173K 煅烧后生成一种复合氧化物粉体。这种粉体与 PbO 混合并在 1373K 煅烧后得到锆钛酸铅均匀固溶液。Rajendran (1992)把共沉淀技术扩展应用到制备莫来石、莫来石-氧化锆、氧化铝-氧化锆和氧化钇稳定的氧化锆-氧化铝粉体。

· p. 77 ·

3.7 胶体的溶胶-凝胶工艺

胶体的溶胶凝胶工艺是两种溶胶凝胶技术中的一种，另一种要涉及到金属有机化合物的水解(见 3.8 节)。从 1980 年起关于这两种溶胶凝胶技术的出版物一直在迅速增长，目前每年要发表约 2000 篇关于溶胶凝胶的科技文章。Pouskouleli 和 Wheat(1990)分析了美国化学学会的文献数据库指出，在 1988 年陶瓷方面的出版物约 9%是关于溶胶凝胶的，而在 1977 年则只占 2%。可是应该着重说明的是，不能单从出版物的数量来判断用如

溶胶凝胶这类技术方法来合成陶瓷的价值;因为能否得到前驱体和试验装置的复杂性之类的因素可以影响对一种合成技术的兴趣。

3.7.1 阳离子的水解

金属阳离子 M^{z+},由于具有高的电子电荷或高的电荷密度,要发生水化。水化反应要涉及到配位水分子和水分子中弱结合 OH 键的中心阳离子之间的电荷转移。阳离子水化的结果可能是以如下方式发生水解反应:

$$[M(H_2O)_n]^{z+} \rightleftharpoons [M(OH)_p(H_2O)_{n-p}]^{(z-p)+} + pH^+ \tag{5}$$

式中,n 是结合水分子的摩尔数,p 是阳离子水解时失去的质子数,z 是阳离子的化合价。如下的方程表示了可能发生的进一步水解反应:

$$[M-OH_2]^{z+} \rightleftharpoons [M-OH]^{(z-1)+} + H^+ \rightleftharpoons [M=O]^{(z-2)+} + 2H^+ \tag{6}$$

这样水解产生三种配体:水的形式(H_2O),羟基形式(OH)和氧络配体(O)。例如,实验研究(Baes 和 Mesmer 1976;Livage 等,1988)表明 Cr(VI)前驱体形成两种氧－羟基配体即 $CrO_2(OH)_2$ 和$[CrO_3(OH)]^-$以及一个氧配体即$[CrO_4]^{2-}$,但没有水络合物。然而,Cr(Ⅲ)形成水络合物,$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$,三种水-羟基络合物即$[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$,$[Cr(OH)_2(H_2O)_4]^+$ 和 $Cr(OH)_3(H_2O)_3$,还有一个羟基络合物$[Cr(OH)_4]^{2-}$,但没有配位氧的络合物。研究溶液中形成的水解产物发现(Kepert,1972),价数小于 4 的阳离子在整个 pH 范围内产生水-羟基络合物和/或羟基络合物。更高价数(>5)的阳离子在 pH 值 1—14 范围内产生氧-羟基络合物和/或氧络合物。4 价阳离子的溶液则介于两者之间,形成一系列的溶液络合物。单体水解产物能凝聚成多价金属阳离子或多核阳离子,呈胶体形式,如$[AlO_4Al_{12}(OH)_{25}(H_2O)_{11}]^{6+}$(Segal,1989);多核阳离子包含 OH 桥,M-OH-M(羟桥聚合作用)或桥氧,M-O-M(氧桥聚合作用)。

· p. 78 ·

Livage 与合作者(Livage 等,1990)开发了一种称为偏微分电荷模型的定量预测阳离子水解产物的方法,该方法简单介绍如下。原子结合时,电子转移的程度取决于它们之间的电负性差别。电负性相同时电荷转移就停止了。i 原子的电负性 x_i 随原子上的偏微分电荷 δ_i 变化。使不同相中的某一种物质的化学势相等来确定达到反应平衡,是热力学上使用的方法;相似地,在本模型中,使电子电荷相等可得到

$$\bar{x} = \frac{\left(\sum_i p_i \sqrt{x_i^0} + 1.36z\right)}{\sum p_i \Big/ \sqrt{x_i^0}} \tag{3-6}$$

式中,$\bar{x}$ 是一个原子的平均电负性,x_i^0 是中性原子的电负性,p_i 是原子的化学计量比,等于在水解过程中失去的质子数(方程 5)。偏微分电荷可写成下面形式:

$$\delta_i = (\bar{x} - x_i^0)/1.36\sqrt{x_i^0} \tag{3-7}$$

式中,x_i 与 δ_i 存在如下关系:

$$x_i = x_i^0 + n_i\delta_i \tag{3-8}$$

式中,n_i 是一个原子的绝对硬度(Parr 和 Pearson,1983)。偏微分电荷模型不仅适用于预测阳离子水解产物,也适用于阴离子和溶液中的醇盐的情形。因为水解产物是陶瓷粉体成核

的前驱体，对于透彻了解涉及粉体制备的化学工艺，这个模型具有相当的潜力。

3.7.2 溶胶凝胶在核工业上的应用

胶体的溶胶凝胶工艺(Segal，1989)涉及到氧化物或水合氧化物的分散体系的制备，通常采用含水分散介质，随后分散系(溶胶)脱水得到凝胶，再煅烧得到氧化物。溶胶凝胶工艺始于50年代晚期，这时需要为高温热核反应堆制备接近理论密度的微球$(U,Th)O_2$粉体燃料。最初的工作是在美国橡树岭国家实验室开展的，水合硝酸钍在水蒸气中脱硝得到二氧化钍溶胶(Haas，1989)，之后沉淀物在硝酸中又胶溶成为溶胶。向该溶胶掺入硝酸铀溶液后，分散在一种乳胶中，其溶剂不混溶且能从溶胶中萃取水分，如2乙基己醇；当水从水溶液中向有机相转移后，就发生凝胶。采用从水性溶胶液滴中去水的方法得到的二氧化钍球(直径为380μm)的显微照片如图3-3。

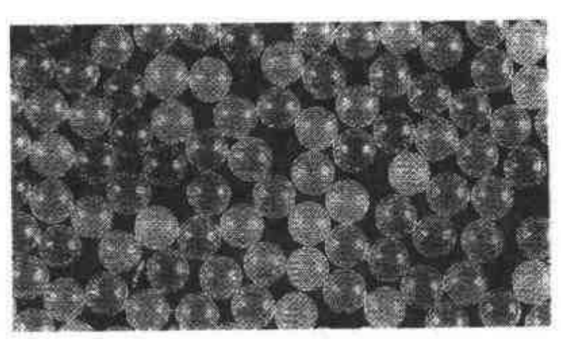


图3-3 溶胶凝胶法制备的球状二氧化钍照片。直径380μm，通过对乳胶液滴脱水制取(Haas，1989，courtesy of Oak Tidge National Laboratory managed by Martin Marietta，Energy Systems Inc. for the U. S. Department of Energy under Contract NO. DE-AC05-840R21400)

• p. 79 •

溶胶凝胶工艺制备燃料的优点在于，它是获得高密度球状粉体的无尘工艺。其煅烧温度1423K显著低于传统的粉体混合法制备技术(2000K)。在胶体尺度上混合各组分不但可观察到较低的反应温度，而且具有很好的化学均匀性，而溶胶凝胶转变的可逆性允许不符合尺寸要求的材料重复使用。与利用氧化物粉体之间固相反应的传统工艺相比，其工艺上的优势对陶瓷粉体的工业生产也是有重要意义的。

3.7.3 胶体制备陶瓷粉体

溶胶凝胶工艺中使用的含水的氧化物或氢氧化物胶体分散体系一般是用三种常用方法之一来制备的。第一种是氢氧化物沉淀的胶溶；例如制备二氧化铈溶胶(Woodhead，1974)，先向硝酸亚铈(Ⅲ)加入NH_4OH/H_2O_2，仔细洗涤氢氧化铈(Ⅳ)，除去携带的电解质后，用硝酸胶溶沉淀获得粒子尺寸约8nm的溶胶。碱稳定的溶胶也采用胶溶法制备。Lane与合作者(Lane等，1990)用金属锡溶于硝酸制成溶液，得到亚锡酸H_2SnO_3沉淀，再用一种有机胺如丁基胺$C_4H_9NH_2$胶溶得到溶胶。胶溶作用可将粗化沉淀物打开得到溶胶，而另一种制备溶胶的途径是使分子类物质以多核离子形式长大成胶体(见3.7.1节)。例如，用长链伯胺处理硝酸铬(Ⅲ)溶液，使水溶液脱硝，得到聚合胶体物质(Segal和Woodhead，1986)。第三种途径是将火焰水解的氧化物在介质中分散(见3.13节)，如将气相法氧化硅分散在水中(Rabinovich，1988)。其它方法有热脱硝如制二氧化钍(见3.7.2节)和电透析等，Dell(1972)对这些方法作了描述，并对关于溶胶及其转化为粉体的早期工作进行了总结。虽然非水分散体系不适于胶体溶胶凝胶工艺，但也可以用来制备溶胶。向锑酸钠加盐酸得到五氧化锑饼，将其分散于一种混合的表面活性剂——溶于石脑油中

的烷基苯磺酸，再用苯胺 $C_6H_5CH_2NH_2$ 胶溶得到溶胶(Watanabe 等，1988)。

胶体和金属有机化合物的溶胶凝胶工艺特别适于制备氧化物薄膜(约 1μm)。然而，对制备粉体，胶体液滴的脱水，喷雾干燥(见 3.17 节)以及采用有机胺或 NH_3(气体)进行溶胶液滴的凝胶化是主要应用的方法，而 Woodhead(1984)对此已有详尽的描述。已经在多组分氧化物体系中应用了这些凝胶方法，包括：等离子体喷射制备的直径约 10μm 的 Cr_2O_3-ZrO_2 粉体(Scott 和 Wood-Head 等，1982)，钇基超导体(Arcangeli 等，1988)，以及催化剂载体、导电陶瓷如铁氧体如 $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$，3%SnO_2-In_2O_3 和稳定化的氧化锆(Segal，1989)。

· p. 80 ·

3.8 金属有机化合物溶胶-凝胶工艺

3.8.1 金属醇盐的制备和性质

金属有机化合物可以定义为其分子是有机基团通过氧与金属原子连接的。虽然这个定义包括了甲酸盐、乙酸盐和乙酰丙酮盐，但有关的研究是围绕金属醇盐开展的。它具有通式 $M(OR)_z$，z 在这里是金属 M 的化合价，R 是一个烷基。醇盐的制备方法包括金属与醇的直接反应如制备乙醇钠 $NaOC_2H_5$、碱金属醇盐与金属卤化物反应制备 $Ti(OC_2O_5)_4$ 等(Bradley，1989；Bradley 等，1978)，制备方法的选择取决于主要元素的电负性。对溶胶凝胶工艺而言，醇盐的两个性质很重要。其一是挥发性，通过蒸馏借以获得高纯度的醇盐。其二是能够发生水解，而这构成了溶胶凝胶工艺的基础。醇盐在醇溶液中的水解反应可用一般反应式表达为

$$M(OR)_z + zH_2O \rightarrow M(OH)_z + zROH \tag{7}$$

$M(OR)_z$ 分子是不稳定的，要经历凝聚和聚合反应，形成胶体。这些聚合反应过程可形成氧化物粒子

$$M(OH)_z \rightarrow MO_{z/2} + z/2H_2O \tag{8}$$

事实上，水解反应很复杂，溶液聚合物的组成、结构、尺寸和形状受很多因素影响，如水含量、pH 值和温度等等。在低的 pH 值下，水解产生凝胶，在煅烧后得到氧化物；而在高的 pH 值条件下，可从溶液中直接水解成核，得到氧化物粉体。该溶胶凝胶工艺具有胶体的溶胶凝胶工艺的优点(见 3.7.2 节)，但是由于它是在分子尺度而非胶体尺度上达到各组分的混合，因而其化学均匀性更好。在 Brinker 和 Scherer(1990)以及 Klein(1988)的书中对醇盐的溶胶凝胶工艺作了详尽的介绍，此外也发表了综合性的综述文章(Colomban，1989；Sakka 和 Yoko，1991)。

3.8.2 醇盐制备粉体

金属醇盐的溶胶凝胶工艺已经广泛地用于制备亚微米氧化物粉体。向含 Ba 和 Ti 乙醇盐的 0.2mol · dm^{-3} 乙醇溶液中加入含 0.5mol dm^{-3} 水的乙醇溶液，水解后干燥、热解得到平均粒径为 40nm 的 $BaTiO_3$ 粉体(Bernier，1986)。其它醇盐制氧化物粉体的例子有凝胶后在 873K 煅烧制备 $PbTiO_3$ 粉体(Ma 等，1991)，用 $WO(OC_2H_5)_4$ 和 $WO_2(OC_2H_5)_2$

制备 WO_3 粉体(Obvintseva 等,1988)以及制备 $LiTaO_3$(Jean,1990)。在制备 $LiTaO_3$ 时,先将水合乙酸锂溶于甲氧基乙醇 $CH_3OCH_2CH_2OH$ 中,在 398K 脱水,得到的无水盐与乙醇钽反应形成二元醇盐;副产物甲氧基乙基乙酸通过蒸馏除去。水解产生的无定形的凝胶在 723K 结晶出 $LiTaO_3$。从硝酸铁(Ⅲ),乙醇钠和乙二醇出发经凝胶后,在 973K 煅烧获得了钠掺杂的 γ-Fe_2O_3 粉体(Yamanobe 等,1991);而具有非线性光学用途的 $KSbOSiO_4$ 粉体,

·p. 81·

是通过硅酸乙脂 $Si(OC_2H_5)_4$ 和 $KSb(OH)_6$ 在酸性或碱性条件水解、在 1373K 煅烧得到的(Kanno 等,1991)。金属醇盐作为高温超导体的前驱体已经引起了人们的很大注意。例如,Ba、Ca 和 Th 的甲氧基乙基氧化物与 Cu(Ⅱ)的乙基氧化物反应,得到粒径 50nm 的铊基高温超导体粉体(Kordas 和 Teepe,1990)。

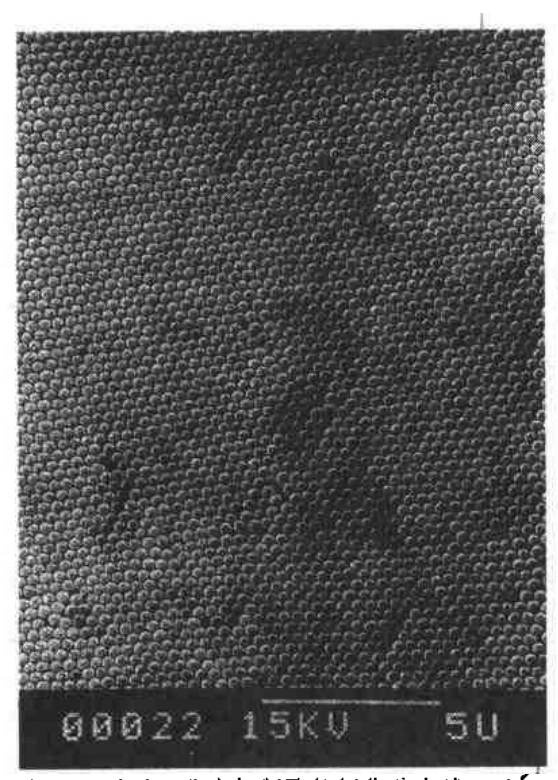


图 3-4 硅酸乙脂水解制取的氧化硅小球(Milne,1986,courtesy of the Institute of Ceramics)

醇盐水解已经用于制备球状、单分散的亚微米氧化物粉体,该过程遵循由 LaMer 和 Dinegar(1950)提出的成核和长大机制,这在 3.4.1 节中已经描述过了。获得二氧化硅球质量的例子如图 3-4(Milne,1986)。Brinker 和 Scherer(1990)进一步给出了由控制水解制备球状粉体的例子。Ogihara(1987)关于 ZrO_2 的工作也证实了这一点。从醇盐制备亚微米球状粉体的方法还被延用到制备具有表面功能基团的材料上来(Riman 等,1989)。例如向三异丙醇丙酸钛 $(C_3H_7O_3)TiOOCC_2H_5$ 中加入含水的异丙醇 C_3H_7OH 使其水解。由于在水解过程中,钛醇盐中只有烷氧基被去除,这样得到的均匀球状的羧基一水溶胶具有 0.4 到 2.9μm 的粒径,并包含了羧基基团(—COOH)。

金属醇盐的溶胶凝胶工艺并不局限于氧化物,还被应用到制备硫化物粉体上。Melling(1984)指出 H_2S 气体在室温与 $Ge(OC_2H_5)_4$ 反应生成无定形的硫化锗,然后在加热时结晶。然而,最近通过对产物进行仔细的 X 光衍射和红外光谱分析,结果(Seddon 等,1991)表明生成了 GeS_2,但易为具有类似的 X 光衍射花样的 GeO_2 所污染。以 CS_2 液体与 Ca 和 La 的甲醇盐进行反应,随后将无定形的产物用 H_2S 气体在 673 到 1023K 之间硫化,最终得到了一种复合的亚微米硫化物粉体 $CaLa_4S_4$(Wang 等,1990)。

·p. 82·

3.9 其它凝胶方法制备粉体

在科技文献中,对溶胶凝胶这个词组的使用相当不严格。确切地说,它是指那些应用

以下过程的化学制备:包括从胶体氧化物或水合氧化物分散系(见3.7.3节)形成凝胶,以及金属有机化合物如醇盐的醇溶液(见3.8.2节)中的水解反应;然而,溶胶凝胶这个术语经常被用于描述涉及从液态陶瓷前驱体中形成刚性凝胶或粘性树脂中间体的陶瓷制备过程。在本节中将要介绍制备方法就特别易于出现这种不正确的称谓。

Pechini 方法

在由作者名字(Pechini,1967)命名的 Pechini 方法中,在金属离子与至少含有一个羧基的α羟基羧酸如柠檬酸 $HOC(CH_2CO_2H)_2 \cdot CO_2H$ 和乙醇酸 $HOCH_2CO_2H$ 之间,形成多元螯合物。该螯合物在加热过程中与有多功能基团的醇如乙二醇 $HOCH_2CH_2OH$,发生聚酯化反应。进一步加热产生粘性树脂,然后得到透明的刚性玻璃状凝胶,最后生成细的氧化物粉体。最初的专利仅包括了合成铅和碱土金属的钛酸盐、铌酸盐和锆酸盐;其中的金属离子来源于Ti,Nb,Zr的水合氧化物,醇盐或α羟基羧酸盐(例如乳酸锆)以及铅和碱土金属的氧化物,水合氧化物,碳酸盐和醇盐。Pechini 法的优点是能够制备成分复杂的粉体,并且在溶液中通过在分子尺度上混合保证了均匀性,能够控制化学计量比。采用较低的煅烧温度即可将树脂转化为氧化物。如在先前叙述的那样,制备 $BaTiO_3$ 粉体只要923K即可,而用 $BaCO_3$ 和 TiO_2 的固相反应制备需要1273K。近年来,Pechini 法已被用于制备许多复杂组分的体系(表3-2;Eror 和 Anderson,1986),而该法更普遍地采用由硝酸盐溶液中引入金属离子,制得的氧化物粉体微晶尺寸在50nm左右。Pechini 法制备高温陶瓷超导体已经引起了人们的注意,例如 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_{4-\delta}$(Falter 等,1989)和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(Kakihana 等,1991);此外,Lessing(1989)报道了用聚丙烯酸替代柠檬酸的工作。使用聚丙烯酸的潜在优势是它的官能度,当分子量为2000时,活性位的数目有28个;而柠檬酸只有4个:高官能度有助于形成交联的聚合物树脂。

表 3-2 Pechini 法制备的粉体

(Eror 和 Anderson,1986)

钛酸盐	$BaTiO_3$,$SrTiO_3$,$Pb(La,Zr,Ti)O_3$
铌酸盐	$BaNb_2O_6$,$Pb_3MgNb_2O_9$
锆酸盐	$CaZrO_3$
铬酸盐	$LaCrO_3$,$MgCr_2O_4$
铁氧体	$LiFeO_2$,$CoFe_2O_4$
锰酸盐	$LaMnO_3$,$YMnO_3$
铝酸盐	$LaAlO_3$,$MgAl_2O_4$
钴酸盐	$LaCoO_3$,$YCoO_3$,$PrCoO_3$
硅酸盐	Zn_2SiO_4

• p. 83 •

柠檬酸盐凝胶法

柠檬酸盐凝胶法是由 Marcilly 等人研究提出的(1970),可用制备超导体 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(Blank 等,1988)的例子来说明。向柠檬酸溶液中加入Y,Ba,Cu等硝酸盐溶液,将pH值提高到6.5—7.0之间,这样做的目的是溶解难溶解的柠檬酸钡而不产生金属氢氧化物沉淀。含多元螯合物的溶液浓缩成粘性的树脂,再干燥成透明的凝胶,经热解得到精细粉体。在化学均匀性和组分控制方面,柠檬酸盐法与 Pechini 法具有相同的优点。

凝胶的乙酸盐前驱体

高温超导体的发现重新引发了人们对 Pechini 法与柠檬酸盐法的兴趣(Bednorz 和

Müller)；同时，从金属乙酸盐溶液中形成凝胶制备粉体的方法也引起了关注。乙酸盐如乙酸铜在水溶液中是弱酸性的，可以充当缓冲溶液。当乙酸铜加入到钇和钡的氢氧化物胶体分散体系中时（Tarascon 等，1988；Barboux 等，1988），干燥时就形成一种蓝色的玻璃状无定形凝胶，而这是用铜的硝酸盐或氟酸盐所得不到的。煅烧凝胶就得到 $YBa_2Cu_3O_{7-}$。超导体的小颗粒（1μm）。

3.10 水热合成

水热法并非新技术，Morey（1953）早已描述了上个世纪为地质目的服务的水热法合成矿物的情形。为了在拜尔工艺中溶解铝土矿而不产生三水铝石沉淀，以及制备铝硅沸石，现在在工业上正广泛地使用水热法。尽管人们对水热法感兴趣，然而，只是在近年来，水热法制备先进陶瓷粉体才引起人们与日俱增的注意；虽然从出版物的数量来衡量，对水热法的兴趣还明显少于溶胶凝胶法。这种情形是令入惊讶的，因为水热法可以在低温直接制备氧化物粉体，而不必象溶胶凝胶法那样还要煅烧。水热法制备粉体时，需要将金属的盐、氧化物或水合氧化物以溶液或液体中悬浮体的形式在约 573K 和 100MPa 的高温高压下加热。其它途径制备氧化物粉体（Somiya，1991）包括使用金属粉、水热阳极氧化和反应电极埋弧工艺（RESA），在该工艺中反应发生在水热条件下的电极和液体之间的电弧区。

采用水热法已经合成了钛酸钡粉体（Hennings 等，1991）。做法是，首先以摩尔比为醇盐：醇：酸＝1：6：3 的钛的醇盐（丁醇盐或乙醇盐）、异丙醇和乙酸混合，得到稳定的溶胶。该溶胶与乙酸钡溶液和乙酸混合，得到刚性的凝胶。氢氧化四甲基胺 $N(CH_3)_4OH$ 中的凝胶（pH≥13）悬浮体在 423K 和 15MPa 条件下加热 10 小时。在这个水热反应中发生与 Ostward 熟化有关的溶解－重结晶过程，得到近球形的、粒径在 200—300nm 的单分散的弱团聚 $BaTiO_3$ 粉体；$BaTiO_3$ 粉体的电子显微镜照片如图 3-5 所示。另一种水热

• p. 84 •

工艺是，先向四氯化钛（IV）溶液中加入氨水得到氢氧化钛（IV），与氢氧化钡混合后在 473K 处理获得直径为 0.1μm 的 $BaTiO_3$ 粉体（Fukai 等，1990）。该铁电粉体比表面积为 $10.6m^2 \cdot g^{-1}$，化学纯度很高并只有一个结晶相；这种制备方法也被用于制备单相的 $BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$。从氢氧化钡和 α-FeOOH 的悬浮体制备 $BaFe_{12}O_{19}$（Barb 等，1986）的过程可以看出水热法的优点。与使用 Fe_2O_3 和 $BaCO_3$ 在 1423—1523K 之间的传统的固相合成比较，通过反应物在 598K 溶解-重结

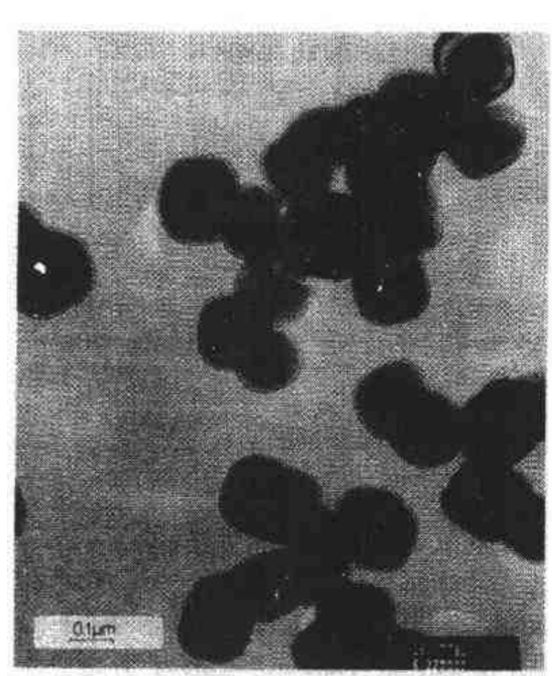


图 3-5 水热法制备的钛酸钡粉体（Hennings 等，1991）

晶，水热法可得到单相亚微米的铁氧体颗粒。

金属离子的在溶液中水解可见3.7.1节及方程(5)的图示。方程(5)表示了一个强制水解反应，其中形成阳离子与羟基的交联不需添加碱。无碱存在的阳离子的水热强制水解比常温更为显著，而且水解反应会导致从电解质溶液中直接生成氧化物粉体。在这些反应中，多核阳离子会使溶液过饱和，也充当溶液中成核的前驱体。在433—503K、1.4—9.6MPa、1—2h的条件下陈化(Kutty等，1988)，得到了成团的一次粒子为亚微米尺寸的TiO_2粉体，较高的温度有利于粉体形成的速率。结晶相为金红石，有SO_4^{2-}存在时则会产生锐钛矿。下面的例子描述了水热法所达到的化学纯度。水热法得到的TiO_2粉体含32ppm(百万分之一)的铁，而氨水沉淀四氯化钛得到的氢氧化钛经煅烧制得的TiO_2粉体含2450ppm的铁。在水热条件陈化四氯化钛时，铁的化合物仍留在溶液中，因此粉体的化学纯度得以改善。金红石粉体悬浮在氢氧化钡溶液中，463K经6小时溶解-重结晶，可得到一次粒子尺寸0.3—0.6μm的成团的$BaTiO_3$粉体。

· p. 85 ·

从硝酸氧锆$ZrO(NO_3)_2$制备单斜相ZrO_2粉体，是在高温高压下采用强制水解法的另一个例子(Denkewicz等，1990)。在金属锆容器中pH0.5条件下加热0.2mol·dm^{-3}硝酸氧锆溶液就得到了直径1—10nm的粒子。提出了一种粒子形成机制认为，可溶性的四缔合体$[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{8+}$在溶液中成核形成临界尺寸粒子并聚集长大。

3.11 盐溶液的强制水解

高温高压条件下电解质溶液能发生强制水解反应(见3.10节)，而在常压高温条件下也可发生强制水解反应。例如，在Cr(Ⅲ)浓度为$2\times10^{-4}\sim2\times10^{-3}$mol·$dm^{-3}$，pH<5.4，$SO_4^{2-}$存在条件下，由$CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$、硫酸铬、硝酸铬制备了单分散的无定形的氢氧化铬(Matijevic，1985，1988)，粒子尺寸为293—490nm。引发强制水解反应的另一方法是缓慢释放阴离子沉淀剂，如在水溶液中分解尿素，$CO(NH_2)_2$。将硝酸钇(0.025mol·dm^{-3})和尿素(0.17mol·dm^{-3})混合溶液在373K保持1h，得到了均匀的碱式碳酸钇$YOHCO_3$沉淀；控制强制水解反应的要点是低的阳离子浓度，以避免爆发成核。在混合物处于酸性pH条件下，尿素先分解为NH_4^+和氰酸离子OCN^-(Shaw和Bordeaux，1955)，然后NCO_3^-离子再水解为CO_2。这样就可用重复制备的方式得到粒径为0.4μm的单分散$YOHCO_3$粉体，973K煅烧可获得氧化物。强制水解制备的氧化钇球状粉体和同类商业粉体的扫描电子显微照片如图3-6(a)和(b)。尿素分解出CO_2对形成粒子是至关重要的，因为以甲酰胺代替尿素，分解得到甲酸和NH_3，并不出现沉淀。混合钇、钡、铜的硝酸盐和尿素在373K条件下进行均匀沉淀，制备了直径0.3μm的单分散粉体(Kayima和Qutubuddin，1989)，该碳酸盐粉体加热可得到具有超导体组分的氧化物粉体。

· p. 86 ·

强制水解已经用于制备非氧化物粉体(Matijevic，1985)。在299K将0.0012mol·dm^{-3}的$Cd(NO_3)_2$，0.24mol·$dm^{-3}$$HNO_3$，0.005mol·$dm^{-3}$硫代乙酰胺$CH_3CSHN_2$的混合物陈化14h，获得了直径约1.5μm的球状CdS颗粒。这种酰胺的缓慢水解使其充当了阴离子沉淀剂(S^{2-})的“水库”，可避免因局部高浓度S^{2-}造成的非均匀沉淀。通过分解螯

合剂缓慢释放阳离子而非阴离子沉淀剂，也可制备粉体。例如，在 368K 加热 2.7×10^{-3} $mol\cdot dm^{-3}$ 酒石酸铜(Ⅱ)(也称为 Fehling 溶液)和 $5.3\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$ 葡萄糖的溶液得到了包括立方和八面体形状的各种形貌的氧化亚铜(Ⅰ)(Matijevic，1985)。在该反应中，酒石酸铜螯合物发生受控分解，随后 Cu(Ⅱ)还原为 Cu(Ⅰ)；粒子的形貌则主要由反应物的浓度决定。

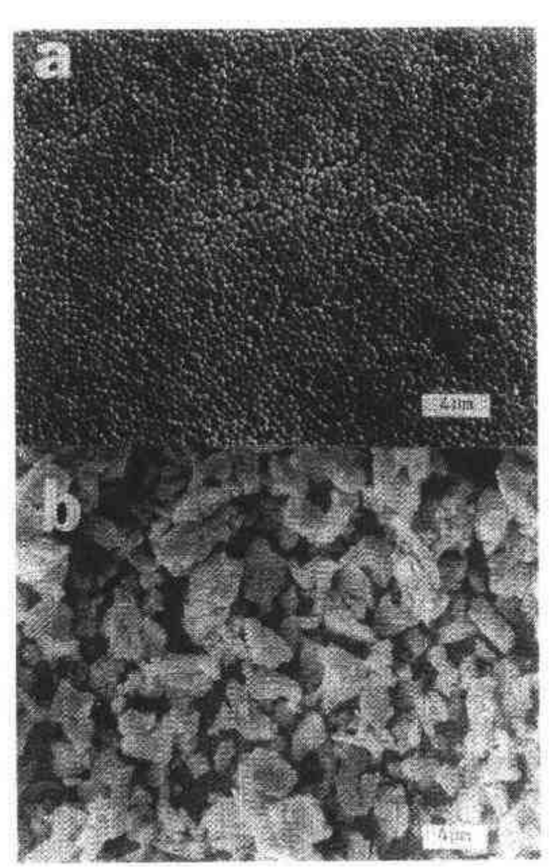


图 3-6　氧化钇的扫描电子显微镜照片(a)强制水解法制备的粉体(b)商业粉体(Sordelet and Akinc，1988 a. Reprinted by permission of the American Ceramic Society)

3.12　非水体系液相反应

液相反应发生在非水溶剂中，而这种非水溶剂可以是惰性的或本身就是反应物之一。区分液相反应和聚合物热解反应是困难的(见 3.15 节)。此外，从醇盐制备的硫化物粉体(见 3.8.2 节)也可以认为是液相反应的产物，并且这类反应与非氧化物粉体的制备有关，特别是氮化硅。

虽然，一种中间产物二酰亚胺硅聚合物是难以表征的，但早在 1830 年就有人考察了四氯化硅和氨水的反应(Segal，1989)。Mazdiyasni 和 Cooke(1976)在 273K 时，用 $SiCl_4$(液相)和 NH_3(气相)在无水正己烷中反应，得出结论：起始反应产物在真空分解时可能形成聚合中间产物。最初的固体反应产物在 1473K 以下温度处理后，经 X 光分析显示是无定形的，在 1473 到 1673K 之间继续加热就转化成具有粒子半径为 10—30nm 的 α-Si_3N_4。在

主要的杂质 Fe 和 Ni 含量低于 100ppm 时，可得到总杂质含量<300ppm 的很纯的氮化物粉体。液相反应在学术上并非无足重轻，因为 $SiCl_4$(液相)和 NH_3(液相)在 233K 时的界面反应已经被应用于大规模生产直径 0.2μm 的等轴商业粉体(Segal，1989)。Crosbie 等(1990)改变了四氯化硅与氨的反应条件，使用 $SiCl_4$(气相)和 NH_3(液相)制备了直径 0.2—0.3μm 的等轴 Si_3N_4 粉体。

·p.87·

近年来用液相法制备氮化铝粉体引起了人们的注意。Maya(1986)开发了合成 $Al(NH_2)_3$ 的方法，$Al(NH_2)_3$ 被认为是制备 AlN 粉体有用的中间体。一种制备方法是，室温下氢化铝锂 $LiAlH_4$ 与 $AlCl_3$ 在二乙脂 $(C_2H_5)_2O$ 中反应，生成加合物 $AlH_3\cdot(C_2H_5)_2O$。该加合物的溶液在 223K 与过量的 NH_3 反应，生成经验式为 $[Al(NH_2)_{0.864}NH_{1.069}]_n$ 的白色聚合反应产物，在 873K 热解可得到尺寸约 1μm 的 AlN 粉体。Ochi 与合作者(1988)研究了在四氢呋喃中 AlH_3 和 NH_3 的反应。Maya(1986)在以前评论中指出，在存在过量氨和 243K 条件下，氢化物中所有的氢原子都被氨基或亚氨基团取代了。在实验中生成了具有化学式 $[Al(NH)NH_2]_n$ 白色粉体，在真空 1373K 热解后可得到 AlN 粉体。然而，在 193K 与化学计量比的 NH_3 反应，得到的沉淀物在升高温度时会溶解。去除 H_2 后室温下聚合，可形成含有氢铝亚胺(HAlNH)的固体凝胶。在 1373K 真空热解凝胶得到微晶尺寸为 30nm 的 AlN 坯料，但会存在碳杂质；杂质来源于束缚在凝胶中的四氢呋喃的分解。

二甲胺基铝烷 $H_2AlN(CH_3)_2$ 也被认为是制备 AlN 粉体的前驱体(Einarsrud 等，1989)；它在溶剂中的溶解性有助于它自身的排除，从而减少了热解后的碳杂质污染。它是通过盐酸二甲胺 $HN(CH_3)_2\cdot HCl$ 与 $LiAlH_4$ 反应制备的，见下式：

$$LiAlH_4 + HN(CH_3)_2\cdot HCl \rightarrow H_2AlN(CH_3)_2 + LiCl + 2H_2 \qquad (9)$$

铝烷的甲苯溶液与过量 NH_3 在 203K 反应，生成一种白色沉淀，在 N_2 中 1273K 热解获得比表面积 $118m^2\cdot g^{-1}$、粒子尺寸<0.1μmAlN 粉体。高纯度粉体是液相反应制备陶瓷的特征，其氧含量在 1473K 热处理后为 0.5wt%。另一条制备 AlN 的反应途径需要使用三烷基铝化合物，如三甲基铝 $(CH_3)_3Al$ 和三乙基铝 $(C_2H_5)_3Al$[1]。在 195K 向烃类溶剂中的 $(CH_3)_3Al$ 通入 NH_3 气泡生成加合物 $(CH_3)_3Al.HN_3$。在更高的反应温度 203K 下，产生 $(CH_3)_2AlNH_2$ 固体，X光分析其具有三聚体结构。$(C_2H_5)_3Al$[1] 与 NH_3 反应生成加合物，热解后得到的高纯度AlN具有比表面积 40—80$m^2\cdot g^{-1}$、氧含量<0.3wt%、碳含量<0.06wt%；分解反应是通过一系列烷基铝酰胺和亚胺类中间产物进行的。

在本节到现在为止介绍的方法都涉及对空气敏感的前驱体。已经开发了一种新型的制备氮化铝陶瓷的电化学方法(Seibold 和 Russel，1988)，可以避免这些前驱体带来的危害和因溶剂分解产生的碳杂质污染。将金属铝阳极溶解于一种高极性溶剂中，如含有伯胺和有提高溶液电导作用的四烷基氨盐的乙腈。这样得到一种成分为 $Al(NHR)_3$ 的液体，除去多余的胺和溶剂，聚合静置后得到最终成分为 $Al_2(NR)_3$ 的凝胶。凝胶在 1073K 热解获得微晶尺寸为 25nm 的氮化铝粉体。

·p.88·

已经开发了利用液相的复分解反应制备过渡金属二硫族化合物的方法(Chianelli 和

---

1) 原文为 $(C_2H_3)_3Al$，疑为 $(C_2H_5)_3Al$ 之误。——译者注

Dines,1978)。例如在 $TiCl_4$(液相)和 H_2S(气相)之间的反应,673K 以下在热力学上是不能进行的。然而四氯化钛可以与离子性强于 H_2S 的硫化物发生定量反应,例如与 Li_2S 在一种非羟基溶剂如四氢呋喃中和 298K 的条件下。673—873K 无氧气氛下无定形的硫化物结晶得到比表面积为 $96m^2 \cdot g^{-1}$的亚微米 TiS_2 粉体。存在长链胺如三己烷基胺$(C_6H_{13})_3N$ 条件下,$TiCl_4$(液相)在 298K 四氢呋喃中可以与 H_2S 发生如下反应:

$$TiCl_4 + 4(C_6H_{13})_3N + 2H_2S \rightarrow TiS_2 + 4(C_6H_{13})_3NHCl \quad (10)$$

生成了含有无定形硫化物和盐酸胺的刚性凝胶;凝胶在 673K 煅烧就得到结晶的 TiS_2。室温条件下,向庚烷中的二乙基锌溶液中通入 H_2S 得到一次粒子尺寸为 100nm 以下的成团的 β-ZnS 粉体(Johnson 等,1986),如下所示:

$$Zn(C_2H_5)_2 + H_2S \rightarrow ZnS + 2C_2H_6 \quad (11)$$

本液相反应与金属有机化合物的溶胶凝胶工艺的共同特征,在于都是在分子尺度上进行混合。



图 3-7 非水体系液相法制备的二硼化钛粉体的扫描电子显微镜照片(Gallapher et al.,1988,by permission of the authors and the Ceramics Processing Reasearch Laboratory of MIT;©1988 John Wiley & Sons,Inc.,reprinted by permission)

已经把液相反应的应用扩展到制备金属的二硼化物上了(Gallagher 等,1988)。在四氢呋喃介质中向 $Ti(OC_4H_9)_4$ 通入二硼烷 B_2H_6 气泡,就可制备硼氢化亚钛(Ⅲ)$Ti(BH_4)_3$。该硼氢化合物在二甲苯中加热到 413K 就分解为

$$2Ti(BH_4)_3 \rightarrow 2TiB_2 + B_2H_6 + 9H_2 \quad (12)$$

获得的 TiB_2 粉体聚集成团,化学纯度很高,粒子尺寸为 0.1—0.2μm,其扫描电子显微镜照片如图 3-7。在较低温度分解制得二硼化物本身就表明了本液相反应制粉的一个优点。

3.13 气相反应

已经利用气体之间的反应制备氧化物和非氧化物粉体。关于这些体系的实验工作可由一系列加热技术来说明:炉子加热、激光、气体等离子体和火焰传输等等,粒子形成所依据的化学原理是从过饱和蒸汽中均匀成核。

· p. 89 ·

电加热炉中 1173—1573K $TiCl_4$ 与 O_2 反应,制备了二氧化钛粉体(Suyama 等,1975)。其平均粒子尺寸为 50—200nm,减小 $TiCl_4$ 的浓度可减小粒径,而提高反应温度和氧含量,则使粒径增大;粉体中金红石的含量从 1173K 的 2wt%提高到 1573K 的接近 40wt%。产生了气态 TiO_2 的过饱和蒸汽,导致了氧化物团簇的形成(见 3.4 节)。当团簇达到临界尺寸后,就发生均匀成核,晶核吸附气态 $TiCl_4$ 并随其分解成氧化物而长大。形成金红石粒子的临界半径要比锐钛矿小。如果在 1473K 反应物的转化率为 5%,形成锐钛矿所需的过饱和度和临界半径为 4.5 和 0.33nm,而金红石分别为 5.5 和 0.24nm。假定由

于锐钛矿堆积得较为疏松，因而要先于金红石形成，而后经过原子重排转化为金红石。该过程在 1173K 以上是金红石形成的主导机制。从 $AlCl_3$ 和 NH_3 混合物中制备 AlN 是另一个使用加热炉制备粉体的例子(Riedel 和 Gaudl，1991)。因为在升华温度(表 3-3)的氯化铝二聚体和 NH_3 可在 400K 和 0.1MPa 条件下，各自离解成元素状态，所以以下反应物之间的反应是可以发生的

$$AlCl_3(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons AlN(s) + 3HCl(g) \tag{13}$$

$$Al_2Cl_6(g) + 2NH_3(g) \rightleftharpoons 2AlN(s) + 6HCl(g) \tag{14}$$

$$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2 \tag{15}$$

此外，$AlCl_3$ 和 NH_3 可形成加合物，

$$AlCl_3 + NH_3 \rightleftharpoons AlCl_3 \cdot NH_3 \rightleftharpoons AlN(s) + 3HCl(g) \tag{16}$$

如果在与热的氯化铝蒸汽反应之前，NH_3 以冷态方式引入垂直的化学气相沉积反应器，就可在 1473K 得到产率为 37%，X 光分析是无定形的无色 AlN 粉体。该粉体是球状的，平均粒径为 77nm，比表面积为 $23.5m^2 \cdot g^{-1}$，并且不含残余的氯；可在 2173K 发生结晶。在 1273K 混合时，反应物都是热的，所有这些非氧化物陶瓷都以覆盖层的方式附着在反应容器的壁上。然而，如果事先混合好，再加热到 1273K，反应物就会如方程(16)所示的那样，形成固体加合物再分解成 AlN 覆盖层。

表 3-3 火焰水解法制备的氧化物

(Kriechbaum 和 Kleinschmit，1989)

氧化物	原料	沸腾温度(K)
SiO_2	$SiCl_4$	330
Al_2O_3	$AlCl_3$	453*
TiO_2	$TiCl_4$	410
ZrO_2	$ZrCl_4$	604*
ZrO_2/TiO_2	$ZrCl_4/TiCl_4$	604*/410
Cr_2O_3	CrO_2Cl_2	390
Fe_2O_3	$Fe(CO)_5$	376
GeO_2	$GeCl_4$	357
NiO	$Ni(CO)_4$	315
SnO_2	$SnCl_4$	387
V_2O_5	$VOCl_3$	400

* 升华温度。

· p. 90 ·

在火焰水解中(Krienchbaum 和 Kleinschmit，1989)，使挥发性的化合物如 $TiCl_4$ 通过固定的氧—氢焰。成核后形成最初的熔融氧化物粒子通过凝聚成更大的液滴而长大。粒子凝固时，它们相互碰撞，粘结在一起，形成团块，随后缔合成松散结合的团聚体。已经给出了火焰水解或气相法氧化物的例子如表 3-3 所示，气相法 Al_2O_3 的一个透射电子显微镜照片如图 3-8。对于混合氧化物粉体如 ZrO_2/TiO_2，可达到分子尺度的化学均匀性，其粒子尺寸在 50nm 的量级上。鉴于火焰水解需要固定火焰，有人(Calcote 等，1990)在制备 Si_3N_4 时已经采用了将火

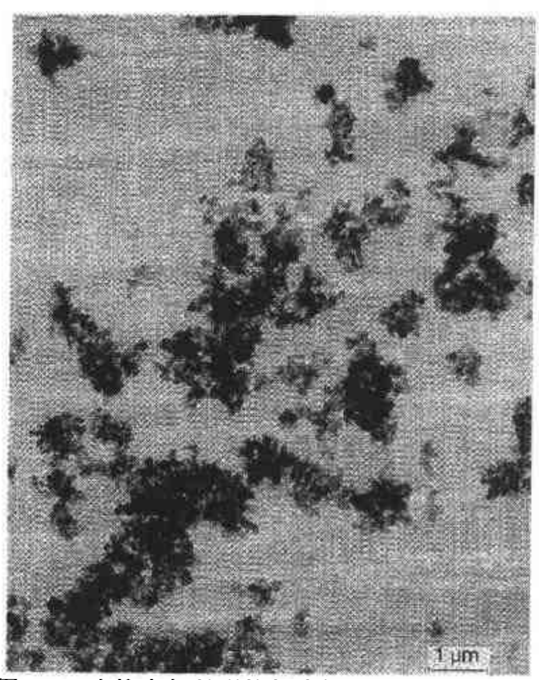


图 3-8 火焰水解得到的氧化铝 C 粉体的透射电子显微镜照片(Courtesy of Degussa AG，Germany)

焰传递到一种气体混合物中，使之维持一种自持续反应的方法。在 100kPa、900—2000K 温度范围，以 N_2 为载气的 N_2H_4 和 SiH_4 混合气体就可以维持稳定的火焰。获得的粉体对 X 光分析是无定形的，比表面积为 $170m^2 \cdot g^{-1}$，粒径在 10—50nm 范围之间。

Haggerty 和合作者(Cannon 等，1982)在使用高能激光加热气态反应物方面，进行了开拓性的工作。硅烷 SiH_4 在接近 CO_2 激光的波长的 10.6μm 附近有一强吸收带，用激光将其在一个交叉流动反应器中分解为过饱和的硅蒸汽，再与 NH_3 反应生成氮化硅粉体。该反应的特征是加热和冷却速率都很快，分别为 $10^6K \cdot s^{-1}$和 $10^5K \cdot s^{-1}$，反应时间大约 $10^{-3}s$。获得的无定形的粉体粒子尺寸在 10—25nm 之间，比表面积为 $117m^2 \cdot g^{-1}$。最近的激光驱动反应，还使用了氯代硅烷作为反应物，如二氯硅烷 SiH_2Cl_2(Bauer 等，1991)，因为它们比硅烷便宜而且更容易处理。二氯硅烷与 NH_3 在 1100K 和 1500K 之间反应如下：

$$SiH_2Cl_2 + 4NH_3 \rightleftarrows Si(NH)_2(s) + 2NH_4Cl + 2H_2 \tag{17}$$

式中，二酰亚胺硅分解得到 Si_3N_4

$$3Si(NH)_2(s) \rightleftarrows Si_3N_4(s) + 2NH_3 \tag{18}$$

在 1100—1200K 形成氮化硅晶核，并通过表面沉积长大

$$3SiH_2Cl_2 + 4NH_3 \rightleftarrows Si_3N_4(s) + 6HCl + 6H_2 \tag{19}$$

但在 Si_3N_4(2170K)分解温度以上，形成 Si 晶核，并与氨反应：

$$SiH_2Cl_2 \rightleftarrows Si(s,l) + 2HCl \tag{20}$$

$$3Si(s,l) + 4NH_3 \rightleftarrows Si_3N_4(s) + 6H_2 \tag{21}$$

· p. 91 ·

由这些反应物可制备粒径 25—100nm 的松散团聚的 Si_3N_4 粉体。有人(O'Neil 等，1989)也使用了比氯代硅烷或硅烷更为便宜和易于处理的氯甲基硅烷，如$(CH_3)_2SiCl_2$，作为激光驱动反应的反应物。与氯代硅烷不同，氯甲基硅烷的吸收带在 193nm，不吸收 CO_2 激光，但正对应了脉冲 Ar-F 准分子激光的辐射波长。反应物的分解生成了过饱和的原子 Si 蒸汽和由分解产物凝聚而成的粉体。最终得到了粒径 10nm 到 1.5μm，低氯含量的无定形 Si 粉体和团聚的 β-SiC 粉体。

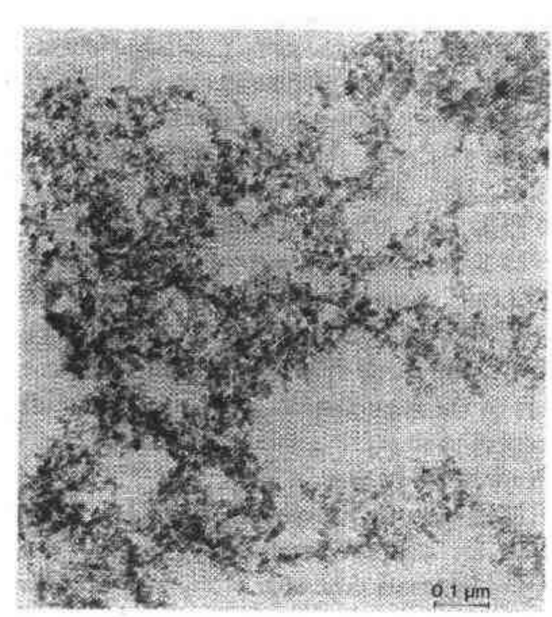


图 3-9 等离子体法制备的氮化钛粉体的透射电子显微镜照片(Blackburn 等，1991，courtesy of Tioxide Specialties Limited and the Institute of Ceramics)

最后介绍一下用直流氩等离子体(Blackburn 等，1991)制备 TiN 的气相反应。在等离子体加热的反应器中，四氯化钛与 NH_3 在 1373K 反应，得到了直径约 10nm 的球状 TiN 粉体，其透射电子显微镜照片如图 3-9 所示。与图 3-1 中钛氮化制备的商业 TiN 粉体(见 3.2 节)对比，等离子体法制备的粉体要细得多。使用气相反应物得到的氮化钛粉体可在 1673K 无压烧结，烧结体的抗弯强度达到 500MPa，断裂韧性 $4MPa \cdot m^{1/2}$；而如图 3-1 所示的传统粉体是很难烧结的，而需要在 2073K 以上温度热压烧结。

3.14 气溶胶制备粉体

气溶胶是分散在气态介质中的液体微滴或固体微粒构成的胶体体系。气溶胶法制备粉体可分为两类。第一类是从反应物中生成过饱和蒸汽，然后均匀成核；在第二类中，通过采用一系列技术，形成液体微珠，然后经热处理转化为固体粒子。Okuyama 等人通过采用一系列技术，形成液体微珠，然后经热处理转化为固体粒子。Okuyama 等人(1986)将炉温升至 1273K 热分解 $Ti(OC_3H_7)_4$ 得到了 TiO_2 的过饱和蒸汽。在氧化物蒸汽中均匀成核首先得到一次氧化物粒子，粒子由于相互聚集，以及通过蒸汽分子在凝聚体上非均匀成核长大。该法制得的粉体直径在 100nm 左右。

• p. 92 •

在气溶胶制备粉体工艺中，超声雾化是产生液体微液滴的常用技术。液体超声雾化作用产生的微液滴直径可写成(Lang，1962)

$$d = 0.34(8\pi\gamma/\rho f^2)^{1/3} \quad (3\text{-}9)$$

d 是算出的微液滴尺寸，γ 是表面张力，ρ 是溶液密度，f 是产生空化作用所采用的超声频率。最近研究中(Ley 等，1991)在 Y，Ba 和 Cu 的硝酸盐溶液中采用超声空化作用，得到了直径 0.4μm 的微液滴，再将微液滴输送到加热炉中升温到 1000K 进行雾化热解。该法制得的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导粉体的扫描电子显微镜照片如图 3.10 所示。这种气溶胶法的优点在于反应物溶液易于制取并能够制备无团聚的亚微米粉体。有时把在加热炉中分解气溶胶微液滴的方法归属于喷雾-热解法，它用于制备平均粒径 0.24μm、致密的无团聚的 Y_2O_3 稳定的氧化锆粉体(Ishizawa 等，1986)，其中液滴是用超声法在 $Zr(OC_4H_9)_4$ 和 $Y(OC_3H_7)_3$ 的乙醇混合溶液中产生的。粉体经 1173K 煅烧、压实后在 1723K 烧结，得到晶粒尺寸为 0.77μm 的烧结体，成分中含 2mol%氧化钇时，其断裂韧性为 11.0MP·$am^{1/2}$。这样高的断裂韧性要归功于亚微米无团聚的高质量的粉体。

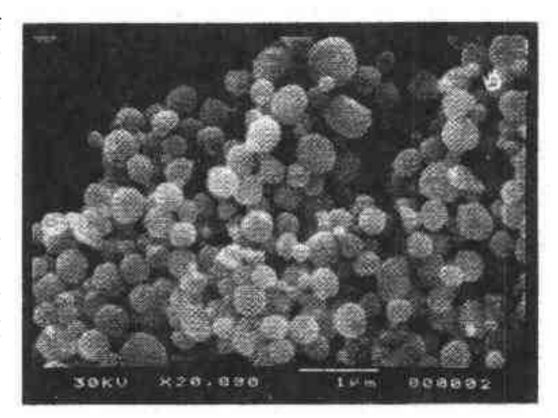


图 3-10 气溶胶雾热解制得的钇基超导粉体 (Ley 等，1991，courtesy of Professor B. C. H. Steele，Imperial College，London，UK，and the Institute of Ceramics)

静电雾化也被用于产生微液滴。典型例子是给毛细管中的液体上加高电压(15kV)。电压会使毛细管出口出现弯月面并形成圆锥状，其表面由于电荷积累而变得在力学上失稳。液体从圆锥液面喷出，由于 Rayleigh 不稳定性(Rayleigh，1878)喷流液分解为微液滴。有人(Slamovich 和 Lange，1988)用这种方法产生了乙酸锆溶液的微液滴；溶液中还含有聚乙烯氧化物(分子量 200 000)，其作用是使液滴直径从 100nm 提高到 5μm。不含氧化钇时，液滴热解得到球状的亚微米单晶，含氧化钇稳定剂时得到多晶粉体。气溶胶工艺不仅仅用于制备氧化物粉体。液氨中聚(环硼氮烷基胺)溶液产生的微米尺寸液滴，在火焰反应器中 1273K 分解，得到直径 0.5μmX 光分析为无定形的粉体。1873K 氮气氛下，制取了致

密的、微晶尺寸为 20nm 的结晶 BN 粉体。

·p.93·

有人(Moser 和 Lennhoff,1989)考察了气溶胶分解法制备催化用途的复合金属氧化物。这方面的例子有 $CeNiO_3$,$LaCoO_3$,$SrFeO_3$。喷雾-焙烧,也称为喷雾-煅烧,是将液体进料改为分散成微液滴后,直接送入加热炉中。该法与其它气溶胶技术有关,但液滴尺寸较大,通常大于 1μm,这就超出了胶体的范畴。喷雾-焙烧已经被用于制备多组分陶瓷,例如铁氧体,如 $MnFe_2O_4$(Ruthner,1983)。

3.15 聚合物热解

在 3.12 节的叙述就指出了,区分液相反应合成与聚合物热解法可能是困难的。这是因为聚合物热解经常涉及到在非水溶剂中合成聚合化合物——有时称之为陶瓷前驱体聚合物,它在随后的热解过程中转化为陶瓷。聚合物热解法仅用于合成高拉伸强度的 β-SiC 纤维,目前它还不是制备粉体的主要方法。

在 Yajima 与合作者(1976,1978)的开创性工作中,指出怎样用氯硅烷自聚合为聚硅烷,再转化为聚碳硅烷并纺成纤维;纤维在交联后热解得到 β-SiC 纤维。West 和 Maxka (1988)综述了合成聚硅烷的工作;同时提供一份关于从甲基苯基二氯硅烷合成一种代表性的聚硅烷即聚甲基苯基硅烷详细说明资料(West 和 Trefonas,1989)。还有人(Seyferth,1988)综述了合成聚碳硅烷的工作。然而已经采用陶瓷前驱体聚合物热解制备了氮化硅粉体(Burns 和 Chandra,1989)。聚碳硅烷、氢化聚硅氮烷、甲基氯代聚硅烷和烷基硅倍半氮烷先在氩气中交联,然后在氨气氛中煅烧至 1473K,在此温度下热处理得到无定形的粉体,N_2 中加热到 1773K 可发生晶化。

采用聚合物热解还制备了碳化硼粉体(Seyferth 等,1989)。Lewis 碱(:L)与癸硼烷 $B_{10}H_{14}$反应,失去 1 摩尔氢生成 $L·B_{10}H_{12}·L$,当碱有两个电子对施主位置(:L—L:)时,可得到线性聚合物。例如,癸硼烷先与二膦碱反应生成聚合固体。随后,在三乙胺存在条件下,苯中的 $B_{10}H_{12}·2((C_6H_5)_2PCl)$悬浮体发生反应,生成聚合物-$[B_{10}H_{12}·(C_6H_5)_2POP(C_6H_5)_2]_n$-(分子量 27 000)。该陶瓷前驱体聚合物在 Ar 中 1273K 热解得到含碳化硼和过量碳的粉体,多余的碳在加入硼粉后于 1773K 结晶为 B_4C。(Seferth 和 Ress 1991)发展了该方法,利用癸硼烷在乙醚溶液中,与包含有 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 和 $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ 的二胺反应,得到一种固体陶瓷前驱体聚合物,然后在氨气氛中 1273K 热解获得含氮化硼的粉体。聚合物热解法制备非氧化物陶瓷(含粉体)的工作已为 Pouskouleli (1989)和 Segal(1990)综合评述了。

·p.94·

3.16 乳胶法制备粉体

当液滴尺寸小于 1μm 时,乳胶体系就是胶体体系(见 3.5 节)。乳胶法用来制备陶瓷粉体并非新方法,在与水不混溶的溶剂中通过氧化钍水溶胶脱水制备微球$(U,Th)O_2$ 核燃料(见 3.7.3 节),就是使用乳胶法。通过除水技术及使用有机胺类和气态的氨,使由水

溶胶获得的油包水乳胶凝胶化，已被用于制备复杂组分的陶瓷，如锰钡矿、变锆石和钙钛矿的混合物(Woodhead 等，1984)。胺与氨两种试剂通过去除对溶胶起分散作用的阴离子，从而促进凝胶化；凝胶煅烧后的粉体直径在 10μm。不需制备溶胶前驱体，电解质溶液即可转化为乳胶。一个例子是，在庚烷中分散含钇、钡和铜的硝酸盐溶液微米液滴，通过加入伯胺(Cima 等，1988)而凝胶化，制备了超导化合物 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$。另一个凝胶化的例子是，在一种溶剂如甲苯中硝酸钇溶液的油包水乳胶加入到与乳胶连续相相同成分的热液体中，得到凝胶。过滤、收集凝胶粒子，在 1123K 煅烧得到粒径 1—2μm 无团聚的 Y_2O_3 粉体。进一步的一个例子是从电解质溶液中，乳胶法制备β氧化铝 $Na_2O\cdot 11Al_2O_3$(Sang 和 Ogilvie，1991)。铝和钠的硝酸盐水溶液在庚烷中分散成 100nm 的微液滴，向乳胶中通入 NH_3(气态)使之凝胶化。喷雾干燥去除水和庚烷，将凝胶在 1273K 煅烧，得到单分散的、粒径约为 100nm 的无团聚的β氧化铝粉体。

含醇盐的乳胶也可制备粉体。蓖麻油中水解 $Ti(OC_2H_5)_4$ 乳胶在微波辐射下，很快就脱水了(Komarneni 和 Roy，1985)。球状凝胶从有机相中分离出来，在煅烧后得到粒径约为 30μm 的氧化物粉体。在另一工艺中(Sherif，1990)，钇和锆的醇盐溶液在甲苯中与水剧烈搅拌，醇盐水解得到稳定化的球状氧化锆，凝胶产物收集、煅烧后，粒径约为 75μm。微乳胶是分散在另一中液体中直径小于 100nm 的微液滴，是热力学稳定的分散体系，它已被用于从硅酸乙脂制备 SiO_2 粉体(Messing 和 Minehan，1991)。充氨的水在含一种表面活性剂的环庚烷溶液中分散成微乳胶，然后将硅酸乙脂溶于油相，当其扩散到液滴时，就在此处凝胶化，可得到粒径 50nm 或更小的单分散的 SiO_2 粉体。

3.17 冷冻及喷雾干燥

在工业上，冷冻干燥广泛用于食品和药品的制造(Boniface，1989)，1968 年 Schnettler 及其合作者首次介绍了它在制备陶瓷粉体上的应用。使用冷冻干燥的目的是获得化学成分均匀的粉体，这要通过将溶液冷冻束缚住离子、再将水分升华除去的过程来完成。使用盐溶液时，升华得到无水盐。混合的硝酸盐溶液冷冻干燥(Anderton 和 Sale，1979)，其产物在 773K 分解，之后在空气中 1333K 煅烧，得到锶掺杂的钴酸镧 $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_3$；也使用这种技术制备了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导粉体(Medelius 和 Rowcliffe，1989)。最近的研究(Wang 和 Lloyd，1991)将硫酸铝溶液冷冻干燥并在 1073K 煅烧，得到氧化铝粉体。但粉体的烧结特性是变化的，这可能是冷冻干燥粉体对煅烧的敏感性造成的。

喷雾干燥是将液体料通过在干热气氛中雾化转化为干燥粉体的一项普遍采用的工业技术(Lukasiewicz，1989)。盐溶液喷雾干燥技术与气溶胶法(见 3.14 节)制备粉体很相似。这种技术(Thomson，1974)被用来制备镧掺杂的钛锆酸铅粉体，用这种粉体得到的热压试样比用各组分氧化物热压制备的试样，具有更好的光学均匀性。通过喷雾干燥金属硝酸盐溶液制备了成分为 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的超导粉体(Awano 等，1988)；而水解醇盐的醇溶液喷雾干燥并煅烧得到同成分的氧化物粉体(Marsh 等，1987)。从醇盐制备的粉体，如氧化铝具有高达 $900m^2\cdot g^{-1}$的比表面积，粒子尺寸为几个微米。

3.18 总　结

本章介绍了传统的粉体制备方法(即固相反应法或单组分体系沉淀法)及其局限性。着重在胶体科学和均匀成核方面探讨了制备陶瓷粉体的化学工艺。这些化学方法包括:共沉淀、胶体和金属有机化合物的溶胶凝胶工艺、柠檬酸盐和乙酸盐凝胶法、Pechini 法、水热法、强制水解法、液相和气相反应、气溶胶法、聚合物热解和乳胶法以及冷冻干燥和喷雾干燥。文中描述了与传统工艺相比这些方法诸如化学均匀性好、反应温度低等方面的优点。

3.19 致　谢

感谢我的雇主——英国原子能局允许发表本文。

3.20 参考文献

Akinc, M., Richardson, K. (1986), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73*, 99.

Anderton, D.J., Sale, F.R. (1979), *Powder Met. 1*, 8.

Arcangeli, G., Fava, R., Masci, A., Nardi, A., Vatteroni, R., Zondini, C. (1988), *Int. J. Mod. Phys. B. 2*, 443.

Awano, M., Tanigawa, M., Takagi, H., Torii, Y., Tsuzuki, A., Murayama, N., Ishii, E. (1988), *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. 96*, 417.

Baes, Jr., C.F., Mesmer, R.E. (1976), *The Hydrolysis of Cations*. New York: John Wiley & Sons.

Barb, D., Diamandescu, L., Rusi, A., Tarabasanu-Mihaila, D., Morariu, M., Teodorescu, V. (1986), *J. Mater. Sic. 21*, 1118.

Barboux, P., Tarascon, J.M., Greene, L.H., Hull, G.W., Bagley, B.G. (1988), *J. Appl. Phys. 63*, 2725.

Bauer, R.A., Becht, J.G.M., Kruis, F.E., Scarlett, B., Schoonman, J. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2759.

Bednorz, J.G., Müller, K.A. (1986), *Z. Phys. B 64*, 189.

Bernier, J.C. (1986), *Powd. Metall. Int. 18*, 164.

Bind, J.M., Dupin, T., Schafer, J., Titeux, M. (1987), *J. Metals. 54*, 60.

Blackburn, S.R., Egerton, T.A., Jones, A.G. (1991), *Br. Ceram. Proc. 47*, 87.

Blank, D.H.A., Kruidhof, H., Flokstra, J. (1988), *J. Phys. D: Appl. Phys.* 226.

Bogush, G.H., Dickstein, G.L., Lee, K.C., Zukoski, C.F. (1988), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 121*, 57.

Boniface, A. (1989), *Chem. Eng. 467*, 21.

Bradley, D.C. (1989), *Chem. Rev. 89*, 1317.

Bradley, D.C., Mehrotra, R.C., Gaur, P.D. (1978), *Metal Alkoxides*. London: Academic Press.

Brinker, C.J., Scherer, G.W. (1990), *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York: Academic Press.

Burns, G.T., Chandra, G. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 333.

Calcote, H.F., Felder, W., Keil, D.G., Olson, D.B. (1990), in: *Proc. 23rd Int. Symp. on Combustion*. New Orleans, LA: The Combustion Institute, pp. 1739–1744.

Cannon, W.R., Danforth, S.C., Flint, J.H., Haggerty, J.S., Marra, R.A. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 324.

Chianelli, R.R., Dines, M.B. (1978), *Inorg. Chem. 17*, 2758.

Christian, J.W. (1975), *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 2nd ed. Oxford: Pergamon Press.

Cima, M.J., Chiu, R., Rhine, W.E. (1988), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 99*, 241.

Colomban, Ph. (1989), *Ceram. Inter. 15*, 23.

Crosbie, G.M., Predmesky, R.L., Nicholson, J.M. (1990), *Report ORNL/Sub/85-SB012/1*, Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory.

Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, A., Everett, D.H. (1966), *Surface Tension and Adsorption*, London: Longmans.

Dell, R.M. (1972), in: *Proc. 7th Int. Symp. on the Reactivity of Solids*: Anderson, J.S. (Ed.). London: Chapman and Hall, pp. 553–566.

Denkewicz, Jr., R.P., TenHuisen, K.S., Adair, J.H. (1990), *J. Mater. Res. 5*, 2698.

Dunning, W.J. (1961), in: *Powders in Industry, SCI Monograph No. 14*, London: Society of Chemical Industry, pp. 29–43.

Eror, N.G., Anderson, H.U. (1986), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73*, 571.

Einarsrud, M.A., Rhine, W.E., Cima, M.J. (1989), in: *Euroceramics*, Vol. 1: de With G., Terpstra, R.A., Metselaar, R. (Eds.). London: Elsevier Applied Science, pp. 1.38–1.42.

Falter, L.M., Payne, D.A., Friedmann, T.A., Wright, W.H., Ginsberg, D.M. (1989), *Proc. Br. Ceram. Soc. 41*, 261.

Fukai, K., Hidaka, K., Aoki, M., Abe, K. (1990), *Ceram. Inter. 16*, 285.

Gallagher, M.K., Rhine, W.E., Bowen, H.K. (1988), in: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*: Mackenzie, J.D., Ulrich, D.R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 901–906.

Goodwin, J.W. (Ed.) (1982), *Colloidal Dispersions*. London: Royal Society of Chemistry.

Haas, P.A. (1989), *Chem. Engin. Prog. 85*, 44.

Haile, S.M., Johnson, Jr. D.W., Wiseman, G.H., Bowen, H.K. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 2004.

Haruta, M., Delmon, B. (1986), *J. Chim. Phys. 83*, 859.

Hennings, D., Rosenstein, G., Schreinemacher, H. (1991), *J. Europ. Ceram. Soc. 8*, 107.

Interrante, L.V., Carpenter II, L.E., Whitmarsh, C., Lee, W., Garbauskas, M., Slack, G.A. (1986), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 73*, 359.

Ishizawa, H., Sakurai, O., Mizutani, N., Kato, M. (1986), *Bull. Am. Ceram. Soc. 65*, 1399.

Jean, J.H. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 859.

Johnson, C.E., Hickey, D.K., Harris, D.C. (1986), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73*, 785.

Kakegawa, K., Mohri, J.I., Shirasaki, S.I., Takahashi, K. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, C2–C3.

Kakihana, M., Börjesson, L., Eriksson, S., Svedlindh, P. (1991), *J. Appl. Phys. 69*, 867.

Kanno, Y., Pagnoux, C., Piffard, Y., Tournoux, M. (1991), *J. Mater. Res. 6*, 2499.

Kayima, P.M., Qutubuddin, S. (1989), *J. Mater. Sci. Lett. 8*, 171.

Kepert, D.L. (1972), *The Early Transition Metals*. London: Academic Press.

Klein, L.C. (Ed.) (1988), *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. New Jersey: Noyes Publications.

Komarneni, S., Roy, R. (1985), *Mater. Lett. 3*, 165.
Kordas, G., Teepe, M. R. (1990), *Appl. Phys. Lett. 57*, 1461.
Kriechbaum, G. W., Kleinschmit, P. (1989), *Adv. Mater. 2*, 330.
Kutty, T. R. N., Vivekanadan, R., Murugaraj, P. (1988), *Mater. Chem. Phys. 19*, 533.
LaMer, V. K., Dinegar, R. H. (1950), *J. Am. Chem. Soc. 72*, 4847.
Lane, E. S., Rush, D. F., Segal, D. L. (1990), U.S. Patent 4946820.
Lang, J. (1962), *J. Acoust. Soc. Am. 34*, 6.
Lessing, P. A. (1989), *Bull. Am. Ceram. Soc. 68*, 1002.
Ley, K., Kontoulis, I., Steele, B. C. H. (1991), *Br. Ceram. Proc. 47*, 119.
Lindquist, D. A.,, Kodas, T. T., Smith, D. M., Xiu, X., Hietala, S. L., Paine, R. T. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 3126.
Livage, J., Henry, M., Sanchez, C. (1988), *Prog. Solid State Chem. 18*, 259.
Livage, J., Henry, M., Jolivet, J. P., Sanchez, C. (1990), *MRS Bulletin. 15*, 18.
Lukasiewicz, S. J. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 617.
Lyklema, J. (1991), *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. 1, London: Academic Press.
Ma, J., Cheng, H., Zhao, Z., Qiang, D. (1991), *Chem. Mater. 3*, 1006.
Marcilly, C., Courty, P., Delmon, B. (1970), *J. Am. Ceram. Soc. 53*, 56.
Marsh, G. B., Fanelli, A. J., Armor, J. N., Zambri, P. M. (1987), U.S. Patent 4649037.
Matijević, E. (1985), *Annu. Rev. Mater. Sci. 15*, 483.
Matijević, E. (1988), in: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*: Mackenzie, J. D., Ulrich, D. R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 429–442.
Maya, L. (1986), *Adv. Ceram. Mater. 1*, 150.
Mazdiyasni, K. S., Cooke, C. M. (1976), U.S. Patent 3959446.
McMillan, P. W. (1964), *Glass Ceramics*. London: Academic Press.
Medelius, H., Rowcliffe, D. J. (1989), *Mater. Sci. Eng. A109*, 289.
Melling, P. J. (1984), *Bull. Am. Ceram. Soc. 63*, 1427.
Messing, G. L., Minehan, B. (1991), *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed. 99*, 1000.
Milne, S. J. (1986), *Br. Ceram. Proc. 38*, 81.
Morey, G. W. (1953), *J. Am. Ceram. Soc. 36*, 279.
Moser, W. R., Lennhoff, J. D. (1989), *Chem. Eng. Comm. 83*, 241.
Nielsen, A. E. (1964), *Kinetics of Precipitation*. Oxford: Pergamon Press.
Nielsen, A. E. (1967), in: *Crystal Growth*: Peiser, H. S. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 419–426.
Obvintseva, I. E., Yanovskaya, M. I., Kucheiko, S. I., Turova, N. Ya., Shifrina, R. R., Kukuev, V. I., Lubnin, E. N., Venevtsvev, Yu. N. (1988), *Inorg. Mater. 25*, 661.
Ochi, A., Bowen, H. K., Rhine, W. E. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121*, 663.
Ogihara, T., Mizutani, N., Kato, M. (1987), *Ceram. Inter. 13*, 35.
Okuyama, K., Kousaka, Y., Tohge, N., Yamamoto, S., Jwang Wu, J., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. (1986), *AIChE J. 32*, 2010.
O'Neill, J. A., Horsburgh, M., Tann, J., Grant, K. J., Paul, G. L., Sinclair, W. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1130.
Parr, R. G., Pearson, R. G. (1983), *J. Am. Chem. Soc. 105*, 7512.
Pechini, M. P. (1967), U.S. Patent 3330697.
Pouskouleli, G. (1989), *Ceram. Int. 15*, 213.
Pouskouleli, G., Wheat, T. A. (1990), *Can. Ceram. Quart. (May)* 25.
Rabinovich, E. M. (1988), in: *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*: Klein, L. C. (Ed.). Park Ridge, NJ: Noyes Publ., pp. 260–294.
Rajendran, S. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 433.
Rayleigh, J. W. S. (1878), *Proc. London Math. Soc. 10*, 1.
Riedel, R., Gaudl, K. U. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 1331.
Riman, R. E., Landham, R. R., Bowen, H. K. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 821.
Ruthner, M. J. (1983), *Mater. Sci. Monog. 16*, 515.
Sakka, S., Yoko, T. (1991), *Ceram. Inter. 17*, 217.
Sang, J. V., Ogilvie, C. J. (1991), U.S. Patent 4999323.
Schnettler, F. J., Monforte, F. R., Rhodes, W. W. (1968), in: *Science of Ceramics*, Vol. 4: Stewart, G. H. (Ed.). Stoke-on-Trent: British Ceramic Society, pp. 79–90.
Scott, K. T., Woodhead, J. L. (1982), *Thin Solid Films, 95*, 219.
Seddon, A. B., Hodgson, S. N. B., Scott, M. G. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 2599.
Segal, D. (1989), *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press.
Segal, D. L. (1990), in: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*: Freer, R. (Ed.). The Hague: Kluwer Academic, pp. 3–11.
Segal, D. L., Woodhead, J. L. (1986), *Proc. Br. Ceram. Soc. 38*, 245.
Seibold, M., Rüssel, C. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121*, 477.
Seyferth, D. (1988), *Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 360*, 21.
Seyferth, D., Rees, Jr., W. S. (1991), *Chem. Mater. 3*, 1106.
Seyferth, D., Rees, Jr., W. S., Haggerty, J. S., Lightfoot, A. (1989), *Chem. Mater. 1*, 45.
Shaw, W. H. R., Bordeaux, J. J. (1955), *J. Am. Chem. Soc. 77*, 4729.
Sherif, F. G. (1989), U.S. Patent 4804649.
Sherif, F. G. (1990), European Patent Appl. 0362962.
Slamovich, E. B., Lange, F. F. (1988), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121*, 257.
Somiya, S. (1991), in: *Concise Encyclopaedia of Advanced Ceramic Materials*: Brook, R. J. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 375–377.
Sordelet, D. J., Akinc, M. (1988 a), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 1148.
Sordelet, D. J., Akinc, M. (1988 b), *J. Colloid Interface Sci. 122*, 47.

Southern, J.C. (1991), *Br. Ceram. Proc. 47*, 1.
Stookey, S.D., Maurer, R.D. (1962), in: *Progress in Ceramic Science*, Vol. 2: Burke, J.E. (Ed.). New York: Pergamon Press, pp. 77–101.
Sugimoto, T. (1987), *Adv. Coll. Inter. Sci. 28*, 65.
Suyama, Y., Ho, K., Kato, A. (1975), *J. Inorg. Nucl. Chem. 37*, 1883.
Tarascon, J.M., Barboux, P.B., Bagley, B.G., Greene, L.H., Hull, G.W. (1988), *Mater. Sci. and Engin. B1* 29.
Thomson, Jr., J. (1974), *Bull. Am. Ceram. Soc. 53*, 421.
Turnbull, D., Fisher, J.C. (1949), *J. Chem. Phys. 17*, 71.
Verwey, E.J.W., Overbeek, J.Th.G. (1948), *Theory of the Stability of Lyphobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier.
Wang, L., Lloyd, I.K. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2934.
Wang, L.H., Hon, M.H., Huang, W.L., Lin, W.Y. (1990), *Mater. Sci. Eng. B7*, 237.
Watanabe, Y., Suzuki, K., Teranishi, M. (1988), U.S. Patent 4770812.
West, R., Maxka (1988), *J. Am. Chem., Soc. Symp. Ser. 360*, 6.
West, R., Trefonas, P. (1989), in: *Inorganic Syntheses*, Vol. 25: Allcock, H.R. (Ed.). New York: Wiley Interscience, pp. 56–60.
Woodhead, J.L. (1974), U.K. Patent 1342893.
Woodhead, J.L. (1984), *J. Mat. Educ. 6*, 887.
Woodhead, J.L., Cole, K., Dalton, J.T., Evans, J.P., Paige, E.L. (1984), in: *Science of Ceramics*, Vol. 12: Vincenzini, P. (Ed.). Faenza: Ceramurgica, pp. 179–185.
Yajima, S., Omori, M., Hayashi, J., Okamuya, K., Matsuzawa, T., Liaw, C. (1976), *Chem. Lett.* 551.
Yajima, S., Hasegawa, Y., Hayashi, J., Imura, M. (1978), *J. Mater. Sci. 13*, 2569.
Yamanobe, Y., Yamaguchi, K., Matsumoto, K., Fujii, T. (1991), *Jpn. J. Appl. Phys. 30*, 478.

一般阅读资料

Brinker, C.J., Scherer, G.W. (1990), *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* New York: Academic Press.
Cheetham, A.K., Brinker, C.J., Mecartney, M.L., Sanchez, C. (Eds.) (1994), *Better Ceramics Through Chemistry VI*. Pittsburgh, PA: Materials Research Society.
Christian, J.W. (1975), *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 2nd Ed. Oxford: Pergamon.
Everett, D.H. (1988), *Basic Principles of Colloid Science*. London: Royal Society of Chemistry.
Metlin, Y.G., Tretyakov, Y.D. (1994), *J. Mater. Chem. 4*, 1659.
Riman, R.E. (1992), in: *Colloid and Surface Engineering: Applications in the Process Industries:* Williams, R.A. (Ed.). Oxford: Butterworth, pp. 140–167.
Segal, D. (1989), *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press.
Uhlmann, R., Ulrich, D.R. (Eds.) (1992), *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*. New York: Wiley.

4　颗粒和粉体表征

Brain Scarlett
Delft University of Technology, Delft, The Netherlands
（杨全龙译　李懋强校）

目　录

符号与缩语表

A　　面积
$\bar{C}$　　平均弦
D　　分维数；阻力
F　　Feret 直径
g　　重力加速度

$i_{//}, i_{\perp}$	与入射面平行和垂直的偏振光的强度
I	散射光强
I_0	入射光强
l	长度
m	相对于介质的复折射指数
M	力矩
P	周长
P_λ	步长为 λ 的多边形的周长
q	分布函数
$q_0(x)$	个数分数密度分布
$q_3(x)$	体积分数分布
Q	累积分布函数
$Q_0(x)$	小于某尺寸的累积个数分数
$Q_3(x)$	小于某尺寸的累积重量分数
r	半径
R	散射器至接收器的距离
Re	雷诺数
s	标准偏差
S	表面积
v	速度
V	沉降速度;体积
x	颗粒直径
x_n	等效筛分直径
x_s	等效表面积直径
x_v	等效体积直径
x_w	等效沉降直径
z	分布函数
η	粘度
θ	角度
λ	波长;步长
ρ, ρ_f, ρ_s	密度,流体密度,固体密度
ψ	球形度

· p.101 ·

4.1 粉体表征

工艺工程师的任务是控制和掌握三种类型的变量：设备、操作和材料。本章讨论第三类：材料变量。无疑，陶瓷制品的性能取决于成型它们的这些原材料的性能，原材料通常为粉末状。于是控制这些性能显然是必要的，但是控制什么，如何控制，在什么地方控制就不是十分清楚。这些问题是无止尽的，技术人员的作用是提供和解释在各种情形下的答案。于是第一个要回答的问题是“粉体为什么要表征？”本章通篇基于解决如下一系列的问题：为什么要表征？表征什么？怎么表征？在什么地方表征？

4.2 为什么表征？为什么要表征颗粒？

在陶瓷工艺过程中，原料通常是粉体，也称粉末，它随后与粘结剂混合或者在液体中悬浮形成料浆。混合物被成型、压实、烧结，直至生产出最终的固体陶瓷件。首先，材料的化学性质和纯度必须要正确。然后在工艺过程中，混合物的许多整体性能是重要的。粉末的堆积密度，它们的流动特性、电导率、密实度都将影响最终的强度以及制品的完成。当粉末的整体性能之一变化时，其它所有的性能也不可避免地发生变化。尽管必须测量所有的宏观性能，但是只有掌握了它们与粉料的微观性能，特别是粒度分布，才能控制和调整这些宏观性能。材料的行为取决于组成材料的颗粒的大小和形状特征。因此在某种程度上所有材料、悬浮液和密实体的整体性能反映了所必须严格控制的颗粒种类和数量的平均性能。

为什么首先控制微观性能更为方便尚有其它理由。陶瓷材料的混合不是工艺的开始。这些粉末已经通过诸如研磨、喷雾造粒、晶化或者气相凝聚等工序制备。通过这些方法制备粉末和随后再将它们制成陶瓷制品的行为都是整个工艺组成部分，在整个工艺的每一个阶段，基础的材料都将经受一些变化。在制备粉末的早期阶段中，可以与工艺变量相联系的仅仅是一些微观性能，例如获得颗粒大小的研磨机制。完成粉末的制备有时被看作在整个过程中的自然破碎，在这个过程中可以控制颗粒性能。尽管陶瓷工艺绝大部分是一个分批操作过程，那么在这个批操作过程中相互之间有一些必然的联系，但是新的纳米技术可能需要连续的过程，于是更要全面监视整个工艺过程。

· p.102 ·

同时，控制颗粒的性能有两方面的目的。就材料的制备而言，颗粒的性能是指标。于是，材料的生长、研磨和分类必须用这种方式控制以便产生要求的颗粒指标。另一方面，在随后的工艺中这个指标与材料的行为有关。假定在随后的工艺中这种粉末将制成所需求的产品，那么控制生成粉末的工艺以产生一种具有特定颗粒分布的粉末。从原理上讲，虽然可以应用于表征颗粒的复杂程度几乎是无限的，但是由最终的应用便完全可以限定所需要的表征的复杂程度。对于简单的问题使用非常复杂的技术意味着更多的信息将被丢失。另一方面，使用非常简单的测量技术分析复杂的行为肯定要失败。反之，对颗粒问题而言，测量技术也必须达到所需要的再现性、精度和敏感度。

就最简单的程度而言，颗粒表征也可用于质量控制。于是可根据由经验得来的技术规范来指导粉料的制备，此规范也要根据陶瓷工艺进行调整。对颗粒表征技术主要的必备条件是能对在材料中任何使最终产品有明显影响的变化都是敏感的。该技术的再现性必须要高于必要的敏感性一个数量级，以便仪器的误差不会扰乱质量控制。有时绝对精度并不重要。但是，随着科技的日臻完善，精度变得越来越重要，这意味着测量反映物质的本质。在颗粒的特征及其整体行为的关系存在着一些机械的诠释。这就要求这两者之间有一种经验的或理论的、定量的或定性的关系、理论或模型。

由于要控制的整体性能是众多而且复杂的，单一的、简单的颗粒表征技术要适用于所有这些性能是不可能的。从另一方面而言，一旦建立了技术规范，单一的颗粒尺寸分布测量足以确保再现性。同样地，为了模拟不同的颗粒制备技术，就要求复杂的测量技术。随后用十分简单的测量技术便可实现工艺的日常控制。于是颗粒尺寸分布是可用质量控制工艺控制的基本参数。为了更本质真实的模拟，其它参数是必要的。那么为了实现建立一种工序和日后常规控制这两个目的，必须考虑测量什么和如何测量的问题。颗粒尺寸的测量足以确保只做一种产品的粉末制备工艺的再现性。随着多种多样的要求，颗粒表征变得更加广泛。在研制一种全新产品时，必须建立一套新的技术规范，预测符合要求性能的颗粒种类的混合物、形状和大小。这样一个问题更需要颗粒和粉末更细致的表征。一旦建立起来之后，更严格的测量足以确保再现性。

· p. 103 ·

4.3 颗粒尺寸分布，测量的是什么？

4.3.1 颗粒大小

如果给出一个球形颗粒，要确定其颗粒大小，很自然要测量其直径。如果摆放着一些其它形状的颗粒，合理的办法是根据一些特性把颗粒等效为一个球形颗粒，以解决这一难题。颗粒的尺寸便是这个球的直径。多数熟知的等效方式是采用几何的方法，例如：等效体积直径和等效表面积直径。其它的等效方式可能是由其特性而来，例如，以同样速率沉降的同密度的球定义为等效沉降直径(如图 4-1 所示)。一般地，颗粒大小测量基于这样的途径：按照某一方面的特性，定义颗粒的大小为相应的球形颗粒的直径。

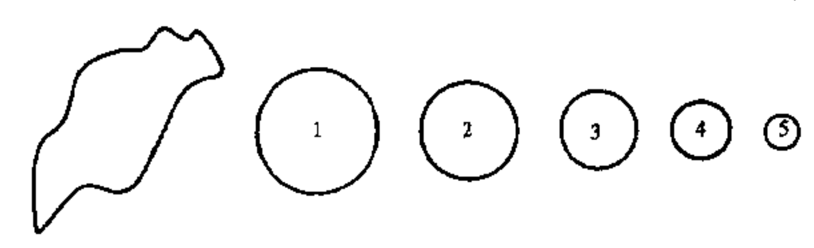


图 4-1　等效球的一些普通例子：1. 等效面积球(x_f)；2. 等效体积球(x_v)；3. 等效沉降速率球，低雷诺数(x_w)；4. 等效沉降速率球，高雷诺数(x_w)；5. 等效筛分球(x_n)

ISO 标准(ISO，1995)推荐符号 x 用于表示颗粒的大小，角标表示采用的等效直径。例如：

x_v 为等效体积直径；

x_s 为等效面积直径；

x_W 为等效沉降直径；

x_n 为等效筛分直径。

一旦工艺建立起来后，这种颗粒测试的经典方法是可以控制已知粉末的制造和使用。很显然，关于每个颗粒的尺寸和形状的更多的信息已经丢失，因此这种表征有其内在的局限性。首先颗粒的大小不是唯一的，许多不同的等效值可以被选择，图 4-1 仅列出了其中的几个。其次，每个颗粒仅通过一个标量，即以长度为量纲的直径来表征，所以不能传达有关颗粒形状的信息。而且很清楚，等效直径不能唯一地对应于一个特定的颗粒，许多颗粒可以有相同的等效直径。例如，任何一个颗粒可以通过变形而变成具有相同体积而直径的不同形状的颗粒。故由于这些原因，尽管颗粒的等效直径取决于它的形状，但基于一种等效直径的单一颗粒尺寸分布不能传递颗粒形状的信息。确立工艺制度首先需要更广泛的测试。

• p. 104 •

然而上述措施比起初看上去更为精确明了。它建立了一种测试颗粒大小的线性比例。当没有形状变化，而颗粒的线性尺度随着一些因素变化时，相应的等效直径也随着这些因素变化。例如，颗粒的大小增倍时，其表面积增加 4 倍，其体积增加 8 倍。但是，等效表面积直径和等效体积直径都增加两倍。

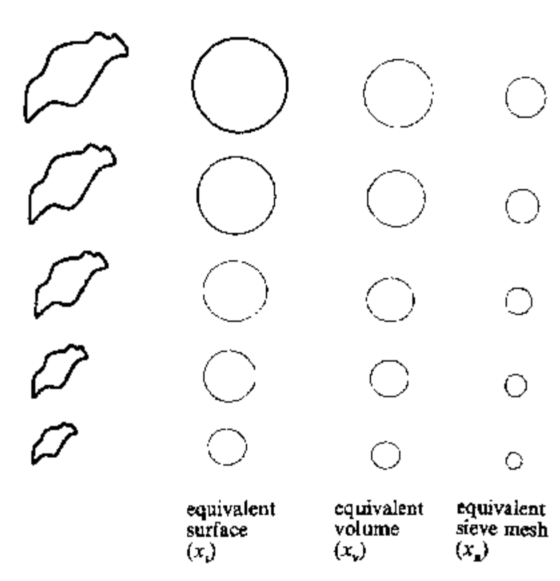


图 4-2 测量的线性比例。对相同形状颗粒，这些等效球随着颗粒大小的变化而线性变化

图 4-2 示意出了这种线性比例，表明就相同形状的颗粒而言，等效直径的比总是相同的。于是，颗粒形状的一些测量可以通过确定任何两种等效直径的比值来得出。这样一个参数是无量纲的，并只取决于颗粒的形状，不取决于其大小。虽然这样一个形状因子并不完全是唯一的，但它们是有用的。最普通的例子是 Waddell 球形度因子(Waddell，1932，1933)。其定义为

$$\Psi = \text{球形度} \tag{4-1}$$

$$= \text{相同体积球的表面积} / \text{颗粒的表面积}$$

事实上，这个参数是等效体积直径和等效面积直径比值的平方

$$\Psi = \frac{\pi x_V^2}{\pi x_s^2} = \left(\frac{x_V}{x_s}\right)^2 \tag{4-2}$$

等效直径的这个比值是无量纲的，是一个形状因子，该值对任何非球形的颗粒都小于 1。相同形状不同大小的两个颗粒有相同的 Waddell 球形度因子，尽管这个值也许对颗粒形状的表征是不完全充分的。

只要等价定律是成立的，颗粒大小比的线性度当然是可信的。所以，一定形状的颗粒大小增加两倍时，那么表面积和体积直径也增加两倍。就这些等效值而言，颗粒大小和其等效直径之间的关系总是线性的。但这对所有的特性等效值并不是完全适用的。直径为 x 小球形颗粒的等效沉降直径可以用 Stocks 定律计算而得(Stocks，1845)：$V=[x^2(\rho_s-\rho_f)g]/(18\eta)$，这里 ρ_s 和 ρ_f 是固体和液体的密度，η 是粘度，V 是沉降速度。随着颗粒的变大，或者颗粒大小虽然无变化但用了低粘度的液体，则沉降方式会有变化，并且 Stocks 定律不再适用。因此在低雷诺系数时，沉降速率正比于颗粒尺寸的平方，在高雷诺系数时正比于颗粒尺寸的平方根(雷诺数 $Re=\rho_f V_x/\eta$，表征沉降颗粒周围的液体流速)。只要定义等效球行为的法则是合适的，颗粒的等效直径就只与它的大小成线性关系。

• p. 105 •

4.3.2 颗粒尺寸分布

当单个颗粒的尺寸被定义和确定后，接下来的问题是如何表征粉末样品的颗粒尺寸分布。但通常颗粒分布用个数分布或重量分布来确定，尽管情况不一定仅仅是这样。如果需要的话，信息可以通过图形方式来显示，可用直方图的形式，也可用连续曲线的形式。累积分布曲线是最常用的，因为用这种形式曲线可以更容易地添改和归一化。曲线可以被选择成小于某颗粒尺寸的或者大于某颗粒尺寸的分布，这通常取决于分布的最大尺寸和最小尺寸是否已知。为了给出较小颗粒尺寸恰当的有效位数，颗粒尺寸参数的坐标通常选用对数坐标。图 4-3a 和 b 示意出了这些不同的典型图形。

ISO 标准(ISO，1995)推荐用符号 q 表示分布函数，Q 表示累积分布函数，下标表示分布函数中涉及的颗粒大小的幂次。故

$q_0(x)$＝个数百分比密度分布；

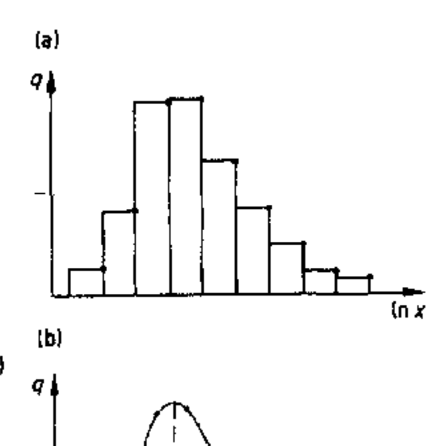
$q_3(x)$＝体积百分比分布(如果密度恒定，也可是重量百分比分布)；

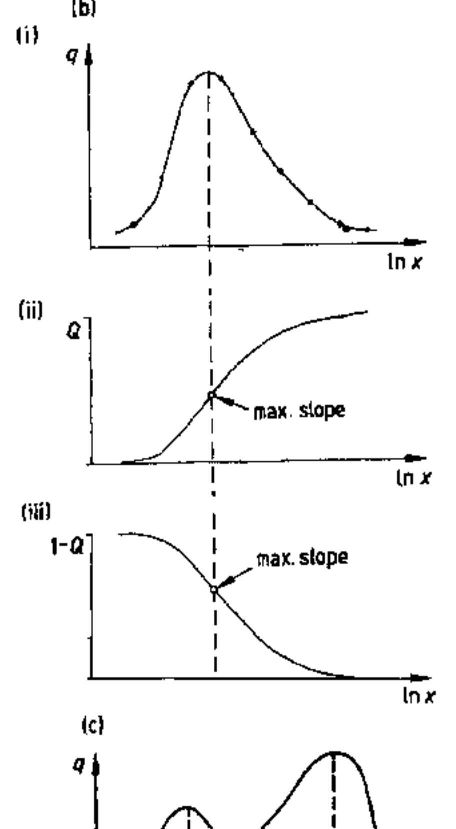
$Q_0(x)$＝小于某尺寸的累积个数百分比分布；

$Q_3(x)$＝小于某尺寸的累积体积百分比分布。

• p. 106 •

几乎所有现代仪器用图形的方式提供分析结果，但是当然也有必要定量地描述那些曲线的形





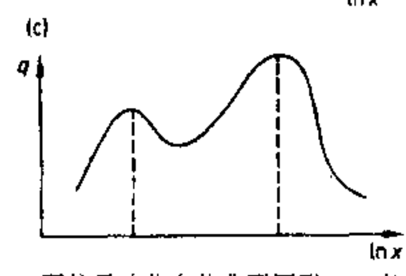


图 4-3 颗粒尺寸分布的典型图形：(a)直方图；(b)连续分布；(i)或者累积分布(ii)小于某尺寸的累积分布，(iii)大于某尺寸的累积分布)；(c)具有双峰颗粒尺寸分布的典型图形

式，以便测量可用在理论或相关分析中。一些最简单的相关性将分布减少成单个参数：平均尺寸、中位径或者众数直径。所有这些尺寸仅表达了在相关颗粒尺寸大小程度，而不表明分布状况。所有这些取决于所选用的分布函数：个数、质量或其它。平均尺寸是分布的平均值。中位径是中值点的直径，常常表示为 x_{50}。众数直径为出现频率最高的直径。它是分布函数最高峰的值。这些单值参数都不可能完全用在陶瓷工艺中。堆积和烧结行为主要取决于颗粒尺寸的分布。通常使用的粉末具有多个众数直径[图 4-3(c)]。

作为平均直径用途的一种扩展是利用所有可能的分布矩。德国 DIN 标准(DIN，1981)建议分布矩用带有两个下标的字母 M 来表示。第一个下标表示矩的幂次，第二个字母表示分布函数的幂次。例如：

M_{13}＝一阶重量矩＝$\int xq_3\mathrm{d}x$

M_{23}＝二阶重量矩＝$\int x^2q_3\mathrm{d}x$

M_{33}＝三阶重量矩＝$\int x^3q_3\mathrm{d}x$

M_{10}＝一阶数量矩＝$\int xq_0\mathrm{d}x$

M_{20}＝二阶数量矩＝$\int x^2q_0\mathrm{d}x$

M_{30}＝三阶数量矩＝$\int x^3q_0\mathrm{d}x$

于是分布的任何平均可以用两个矩来定义。例如：

$$\bar{x}_{13} = \frac{M_{13}}{M_{03}} = \text{颗粒体积平均直径} \tag{4-3}$$

另一方面

$$\frac{\frac{\pi}{6}M_{30}}{M_{00}} = \text{颗粒平均体积} \tag{4-4}$$

实际上，这个精确的术语并不常常使用。这里值得提及的是，更有用的是说明分布可以有无数个“平均”尺寸。

可用分析函数拟合分布曲线来代替单参数模型。这种函数通常是两参数的模型。这些函数有其优点，它们可以并入微分方程中，这些方程有时描述一个工艺过程。最常用的函数是 Gaudin-Schuman、对数-正态分布和 Rosin-Rammler 分布。尽管这些函数有时使用方便，但它们不应该外推至实际测量范围之外。

(1)Gaudin-Schuman 分布

$$Q(x) = \left(\frac{x}{x_{\max}}\right)^m \tag{4-5}$$

由于这个表达式是一个简单幂定律拟合的例子，因此它被选用。如果在对数坐标上画图，它是一条直线。特征尺寸是最大颗粒尺寸 $x_{\max}$。分布越宽，斜率 m 越小。

• p. 107 •

(2)Rosin-Rammler 分布

$$1 - Q(x) = \exp\left[-\left(\frac{x}{x'}\right)^n\right] \tag{4-6}$$

这个分布基于一个指数函数，因此它倾向于应用在许多随机事件连续发生的过程中。它常常用于描述粉碎过程的产品。该函数在 lnln 对 ln 坐标上可被画成一条直线。特征尺寸，x'，是大于某尺寸累积曲线中百分比为 0.368 所对应的尺寸。分布越宽，n 值越小。

(3)对数-正态分布：正态分布用下面的方程来表达：

$$q(z)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \tag{4-7}$$

这是的高斯(Gaussian)正态分布，它描述某些平均值周围尺寸的完全随机的分布。这条曲线对一些窄的、自然产生的分布是有用的，例如与血液细胞、花粉和泡沫有关的分布。通常就该函数而言，如果粉末的尺寸分布太宽，那么必须使用对数-正态分布。分布函数 z 由下式给出：

$$z=\frac{\ln x-\ln x_{50}}{\ln s} \tag{4-8}$$

这里 s 是分布的标准偏差。

这是尺寸比率的正常分布形式。如果使用了这个分布，那么概率对 ln 尺寸的图形将是一条直线。

使用这些曲线拟合的优点是整个分布可以只通过两个参数来描述。这个函数可被微分和积分，并且拟合程序可被用于去掉测量中的噪声。然而当一个偏差是真实的而不是因噪声产生时，这种优点变成了缺点。当这种偏差是人为造成的时，它便成为更大的缺点。在现代工艺中，所要求颗粒的混合物是相当精确，远比两个参数模型描述的复杂得多。

现代计算机技术能够求得方程的数值解，并可容易地把分布函数变成一系列数值。于是尽管一张分布图是直观的，但当前最好的方式是用数字化的技术对测量结果进行处理。有两个基本的选择。首先取分布轴上固定的点，读出这些点的颗粒尺寸值。中位径是这些点之一，但也常常选用四分点和 10% 对应的数值。第二个技术取固定的尺寸级别范围，并确定每个尺寸范围的量。于是，直方图的形式表示成为一列纵向矢量，每一个项是尺寸范围内包含的颗粒百分数(图 4-4)。

· p. 108 ·

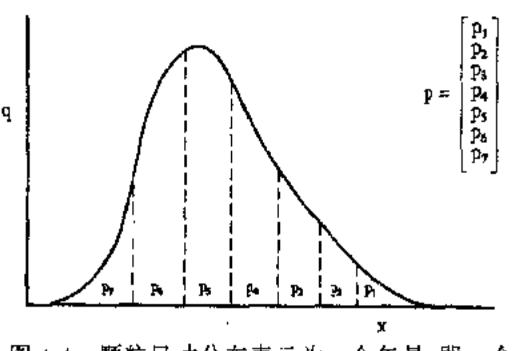


图 4-4 颗粒尺寸分布表示为一个矢量，即一个矩阵

尺寸范围可以是任意的，但要适合所要处理的问题。矩阵可以归一化，以分数或百分数来表示或者也可用粉料在工艺不同阶段的实际量来表示。这种表示方式的优点是在每一个尺寸范围内矩阵中的项代表实际存在的颗粒，而且当分布中的一部分变化时，所有的范围的值都变化。

表示颗粒尺寸分布的这种方法对使用数字化技术即计算机技术是最方便的。而且，改变颗粒尺寸分布的任何工艺部分都可以表示成一个四阶矩阵：

$$\begin{bmatrix} p_{11} p_{12} p_{13} p_{14} \\ p_{21} p_{22} p_{23} p_{24} \\ p_{31} p_{32} p_{33} p_{34} \\ p_{41} p_{42} p_{43} p_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{bmatrix} \tag{4-9}$$

或者

$$Pq = r \tag{4-10}$$

工艺 P 将颗粒尺寸分布 q 变成 r。

4.4 颗粒尺寸分布测量

就各种颗粒测量技术而论，首要的不同之处是直接方法和间接方法之间的差别。如果颗粒通过光学显微镜或者电子显微镜直接观察，那么无数的信息可以从那些照片中获得。唯一的局限是在适当的时间内所能分析的颗粒的数量。因此这些技术通常被用于更复杂的分析。一个简单的颗粒尺寸分布更常用间接的方法得出。

按原理讲，任何由颗粒尺寸决定的现象都可以用于测量颗粒大小，几乎所有的方法或早或晚都已经尝试过。实际上，如果作用原理和颗粒大小之间的关系已知为定律形式，并且这种关系是单一的，则应用起来更方便。因此尽管目前有各种商用仪器，但都是基于不多的几个的物理原理。在 Allen 写的一本书中(Allen，1990)，详细论述了这些技术。如果标准程序建立的话，例如英国标准(British，1995)中所描述的，任何一种技术都可获得良好的重复性。目前用于表征粉末的方法有：

—筛分法；

—沉降法；

—电感应法；

—光散射法；

—超声衰减法。

前三个是反复试验和改进的常规技术，并可获得很好的结果，但它们几乎不适合于自动化和在线应用。在下面三部分中，它们将被简要地讨论，其它两个技术推迟至后面部分讨论。这部分讨论的主要目的是阐明良好的颗粒表征并不依赖于某一种技术。

4.4.1 电感应法(库尔特计数法)

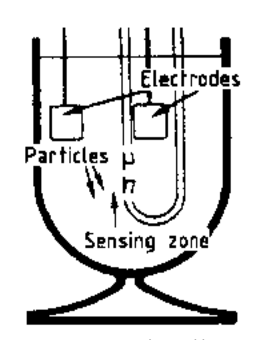


图 4-5 库尔特计数器示意图

• p. 109 •

电感应法是一种常规的且精确的仪器。在这个装置中颗粒悬浮在电解质中，并被吸引通过一个精确尺寸的小孔中。小孔的两边是电极，电流从中通过。于是在小孔中产生一个大的电场。当颗粒通过小孔时，它使电场扭曲，产生了一个脉冲电压(图4-5)。

如果满足如下条件，脉冲的大小正比于颗粒的体积：

(1)颗粒浓度低，以至于在探测区内以单颗粒形式出现；

(2)颗粒通过均匀的场区，于是它们从中心穿过，并且不大

于孔的半径；

(3)与电解质相比颗粒有较大的有效电阻。实际上，通常也是这种情况，因为颗粒有表面电势，即使对导电颗粒也有较大的电阻。

如果要求准确的参考结果，那么电感应技术特别有用，其中有许多的原因。这种仪器一般给出等效体积直径的个数分布。如果脉冲被积分，它记录的是体积直径的体积分布。它是直接测量等效体积直径(个数和质量分布)的少数的几种仪器之一。

仪器可以通过两种方式校准：使用单一尺寸的球形颗粒，其大小已通过显微镜技术精确确定。通过观察仪器对这些颗粒的反映，从而获得校准。如果使用几个单一尺寸颗粒的样品，可以确立仪器的线性度。因为颗粒的大小已通过直接观察确定，这是一种基于标准尺度的校准。当仪器用于测量标准参考材料时，这一点是重要的。另一种校准技术让已知质量的颗粒穿过仪器中。如果它们的密度已知，它们总的体积可以同积分仪器的响应相比较。这个总质量校准是基于标准质量的校准。当要求精确的跟踪结果时，这种仪器非常有价值。

该仪器的缺点是每一次测量的尺寸范围的准确的结果只有 10：1(颗粒直径比值)的数量级。当然，可以使用不同尺寸的小孔，但是分布尺寸宽的样品用一个小孔无法精确分析。

4.4.2 颗粒沉降法

颗粒的等效沉降直径取决于沉降期间的雷诺数。因此通常分析只限于 Stock's 定律应用的低雷诺数的区域(小于 0.2)。沉降速度由下式决定：

$$V = \frac{x_w^2(\rho_s - \rho_f)g}{18\eta} \tag{4-11}$$

• p. 110 •

式中，ρ_s 和 ρ_f 分别是固体和液体的密度，g 是重力加速度，η 是液体的粘度。

通常也限定颗粒的浓度，以使颗粒间的相互作用最小。体积浓度应该最好小于 0.005V/V，这相当于颗粒间的平均间距为 10 个颗粒的直径。当悬浮液开始混合均匀时，即所谓起始均匀，它将更稳定。通过记录浓度作为时间的函数来推断颗粒的尺寸分布。一种现代仪器在沉降容器的整个高度上扫描 X 射线束，然后退褶变换等效 Stocks 直径的质量分布(图 4-6)。

对中等纵横比的颗粒，Stocks 直径仅小于等效体积直径。沉降方法的优点是它可分析颗粒尺寸范围宽的样品，颗粒大小比率至少 100：1；缺点是分析时间长。

• p. 111 •

就陶瓷工艺而言，特别有用的仪器是离心沉降分析仪，其中有几种商用的型号。旋转沉降容器(圆盘或试管)，随之离心力使沉降速率增加。离心加速度的典型数值是重力加速度的几百倍，它能够使小颗粒(小于 0.1μm)在合适的时间被分析。尽管为了改善多峰分布的分辨率，有时使用‘线路起动’技术，但通过光束或 X 射线束也可以记录浓度的变化。用这种技术在清液的表面产生一个颗粒的薄层，该清液以其平衡的速度旋转。所以所有的颗粒在相同时间和相同点开始沉降，在随后的时间内只有一种尺寸的颗粒出现在检测区内。如果可以稳定这种沉降区，那么它给出更高的分辨率。

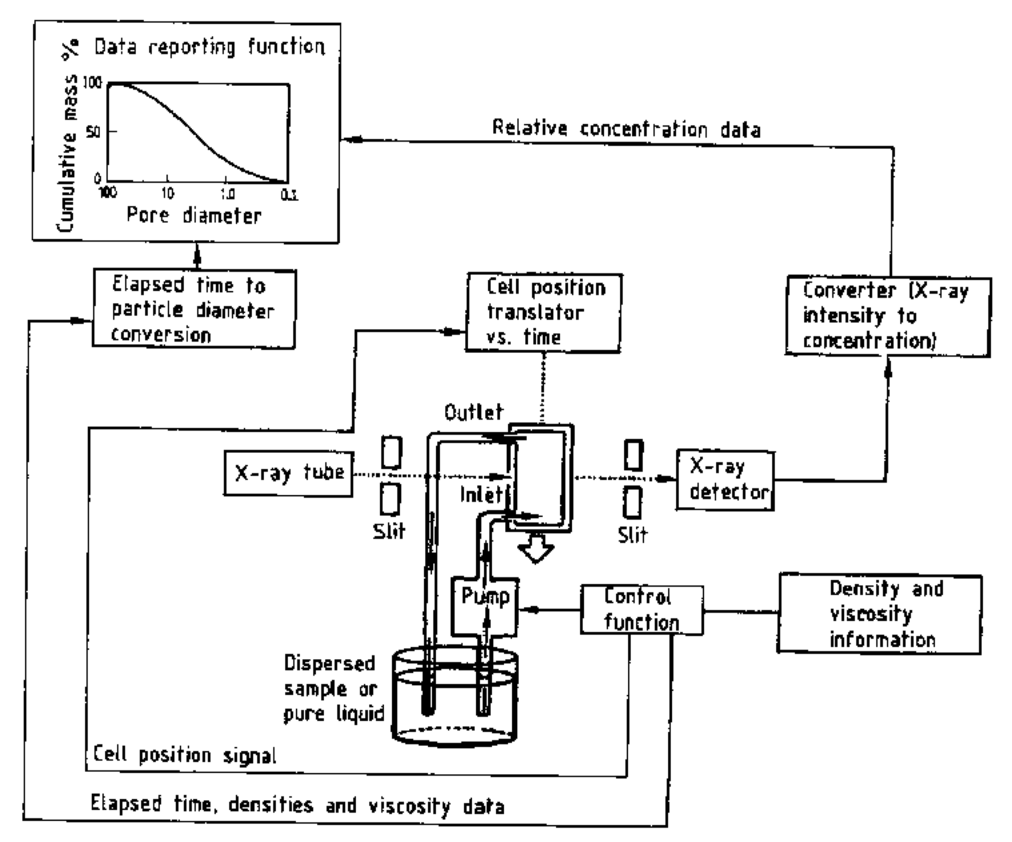


图 4-6 X射线重力沉降仪示意图

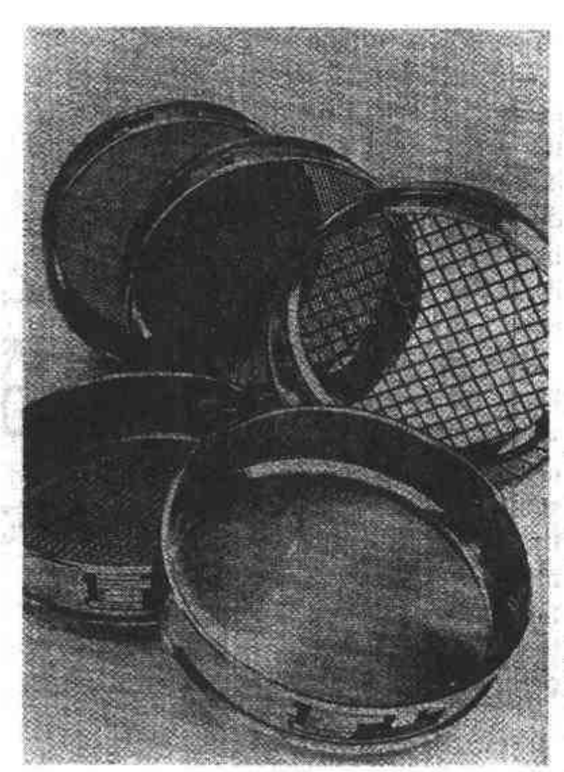


图 4-7 传统的丝网测试筛

这种仪器覆盖其它仪器不能覆盖的尺寸范围，而这恰恰是许多陶瓷粉末的范围，例如：0.1—10μm。用离心装置的另一种形式可分析更细的颗粒，如：沉降场流分级装置。就这种装置而言，操作范围可进一步减小一个数量级(Giddings,1933)。

4.4.3 筛分法

筛分可能是最古老的技术，并且外表上看是最简单的。颗粒分成许多尺寸级别，随后称重。结果是典型筛分直径的质量分布。由于可以使用大量样品，且粒级准确称重，故确定分布函数可以非常准确。可以分析的尺寸范围非常宽；10μm 孔的筛已经生产，且没有上限。这种技术的再现性取决于分离的等级；但它总是不够理想，即使可以通过校准来部分改善。图 4-7 给出了典型测试筛的照片。

4.4.4 校准

一个标准的颗粒表征实验室可能需用三种技术来装备：筛分法，电感应法和沉降法（包括重力沉降和离心沉降）。显微镜技术也是必要的。每种技术都有其优点和缺点。筛分可以把大样品分离成较小的粒级，而库尔特技术可以逐个颗粒地分析其粒级。虽然仪器对不同尺寸范围是敏感的，但是把它们结合在一起使用，可获得精确的分析。主要的问题是它们测量给出的是不同的等效直径，因此不同技术的结果不容易结合起来。为了结合两种不同技术的结果，必须小心校准一种技术，以便测量与另一种技术同样的参数。实际上如果一个参数，如等效体积直径，被认为是基本参数的话，校准会更好。另一种技术可被校准测量这个直径和它们的本征参数。

• p. 112 •

例如，Andreason 早在 1927 年就做了有关校准筛分直径的建议(Andreason，1927)。在这种技术中，将实际材料的样品过筛，并去除通过的粒级。残留的部分然后再过筛，并且只有几个颗粒过去。那么这几个颗粒便是"近网"(near-mesh)颗粒(图 4-8)，并且它们可被认为是一个刚刚能通过筛的各种形状的颗粒样品。总重量除以它们的数量便可得出平均体积直径*。尤其对那种材料而言，这是筛分的有效截取尺寸(effective cut size)，表示为等效体积直径。筛孔的实际尺寸是筛的大小，这两者可能是不同的[1]。

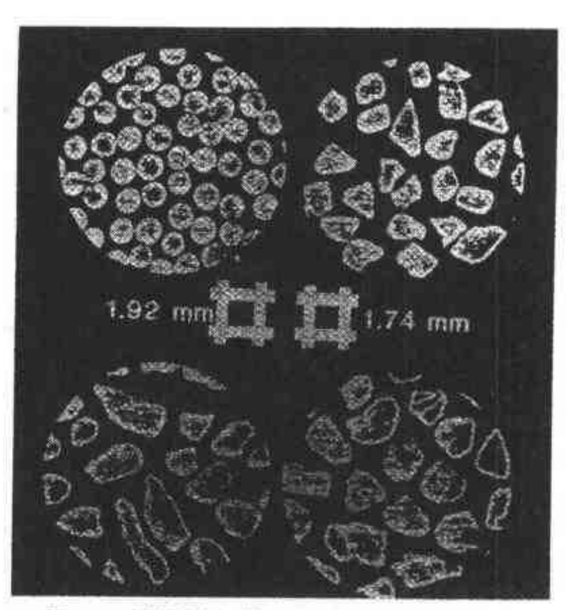


图 4-8 刚刚能过筛的颗粒——"近网"颗粒

从图 4-9 中可以容易地看出，由两种不同技术所做的同种材料的两种颗粒尺寸测量中，可做不同的检测和校准。这张图比较了同种材料的等效体积直径和等效筛分直径的分布图。当然这两张图是不同的。长而细颗粒可以通过一个小筛孔，但有一个大的等效体积。另一方面，片状颗粒被留在筛网上，却有一个小的等效体积。球形颗粒在两个坐标轴上应该有相同的直径，因此可用于检测仪器的性能。通过使用尺寸一致的球形颗粒，可以检测仪器的线性度。当要用规则颗粒校准两种仪器时，必须在一个坐标轴上产生几种单尺寸的粒级。这是用于筛分的 Andreason 技术的基础，近网粒级的颗粒都有相同的筛尺寸和等效体积直径分布。这个基本的思路可用于其它技术。某些颗粒测量技术声称是绝对的，但事实上任何一种技术都从校准中获益。

---

1)只有在筛分同一种物质，而各颗粒的密度相同的情况下，此说法才能成立。——译者注

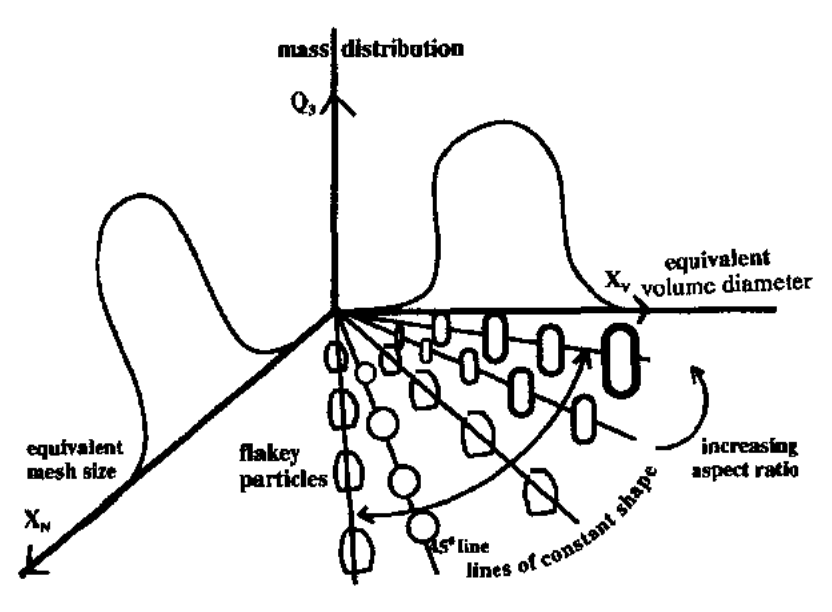


图 4-9　通过两种不同方法测量的相同的颗粒尺寸分布的关系

4.5　在线颗粒测量

最后的问题是在什么地方测量颗粒的特征。传统的离线方法是取样品材料返回实验室，仔细地分级和制备，然后分析它[图 4-10(a)]。使用极大的耐心和专业技术，可获得良好的精度。如果测量正在用于控制产品工艺，那么测量是过时的。如果测量正在用于原料的加工，那么其实质是在工艺开始时就必须调节材料的性能，而且不能作进一步的监控。

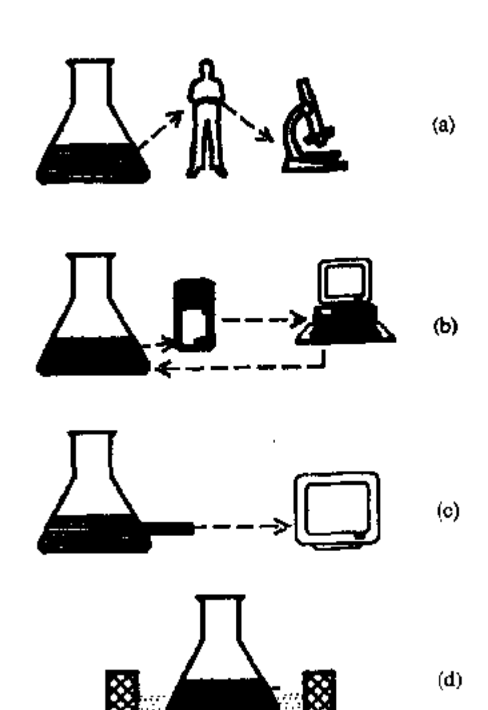


图 4-10　颗粒测量的模式——从离线向实时控制转变(从上至下：离线、在线、内置式在线、原位)

• p.113 •

• p.114 •

在上述两种情况下，使用测量影响工艺的机会都被失去。取而代之的是进行实时测量。实时分析意味着在一个时间范围内测量是有效的，该时间与工艺时间相比是短的。这通常意味着自动化测量，即在线的或者是内置式在线[见图 4-10(b)和(c)]。按原理上讲，在实验室可以进行的任何测量都适于联机测量。唯一的差别是取样和样品的制备是自动的。尽管可能有一些精度损失，但获益还是巨大的。首先读数具有统计意义了，并且可以监控工艺过程。测量可以经过一个控制程序，并且可以影响工艺过程。这样一种控制策略，即基于模型控制，可以被开发用于分批工艺和

连续工艺。然而，除了这些明显的优点之外，复杂的程度甚至还要高。于是可以把测量系统和模型结合成为所谓的“观察器”系统(observer system)(图 4-11)。模型预测的测量与相实际的测量相比较。如果两者差异很大，那么错误警铃将会报警。如果它们的信号相差不大，模型将会轻微调整或者改善测试分析方法。在短期内，任何的变化都可能是由于仪器内由损耗所引起的微小变化，因此模型不断地自我调整。在较长时期内，如果预先想知道测量结果时，由于测量总是比较容易的，因此使用这种模型改善测量的精度。

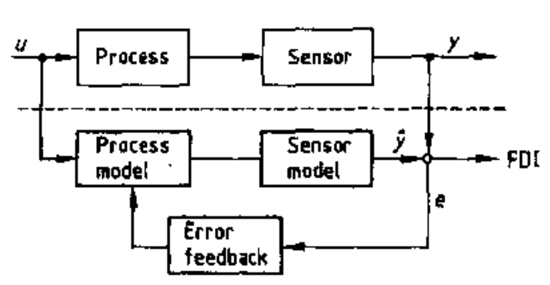


图 4-11 导致测量和模型改善的一个观察模型。u,过程输入信号;y,感应器输出;$\hat{y}$,预测感应器输出;e,误差信号;FDI,错误诊断和分离

在线(on-line)测量仍然需要取样，取样仍然是最大的误差源，并且也是造成精度下降的最大原因。一些仪器正在开发内置式在线(in-line)操作，即将颗粒探测器放入样品中。这些技术易于降低取样误差，但也使精度降低了。然后一个合适的观测器系统可以克服这一问题。

最新的进展在工序之外使用一组探测器来推断颗粒内部的浓度(Beck 等，1993)，如图 4-10d 所示。这些层析 X 射线摄影技术目前正在被开发，并用于测量颗粒浓度。总之，开发的趋势是逐渐加大能够自动的、快速的、适用于实时分析技术。在过去的 10 年中，这被认为是一种光学技术。

4.5.1 光散射技术

对小颗粒光散射现象的了解已经有一百多年了(Rayleigh，1871)。把这个知识应用于颗粒尺寸分布已是普通的事情，并已有 50 多年了。然而，由于许多的因素它在颗粒测量领域的优势仅仅出现在过去 10 年中。首先是有现成的激光可以使用，提供一个强的、单色的、一致的光源。其次是利用便宜的计算机可以迅速地进行必要的数据记录、计算和退褶合。

光散射的普遍定律 80 多年来已为人熟知(Mie，1908)。对球形颗粒而言，散射光强 I 由下式给出：

$$\frac{I}{I_0}=\frac{\lambda^2}{8\pi R^2}(i_{/\!/}+i_{\perp}) \tag{4-12}$$

$$i_{/\!/},i_{\perp}=f\left(\theta,m,\frac{\pi x}{\lambda}\right) \tag{4-13}$$

• p. 115 •

式中，R 是散射器至探测器的距离，$i_{/\!/}$，$i_{\perp}$是平行和垂直于入射面的偏振光分量，m 是颗粒相对于介质的复合折射率，x 是颗粒直径，λ 是光波长。

这个方程告诉我们关于散射的许多事实：

(a)对大颗粒而言，散射正比于直径的平方；对小颗粒而言，散射正比于直径的六次方。

(b)散射光强正比于入射光强和距颗粒距离的平方。

(c)散射图可能是折射率和颗粒尺寸的复杂函数。另外一个特点是光的偏振程度随散射而变化。

这种信号的复杂性对测量的误差和复杂性给出一个相等的机会。在光学仪器中，光线通过颗粒的悬浮液(在液体或者空气中)被散射，并且被某种形式的探测系统接收[图4-12(a)]。

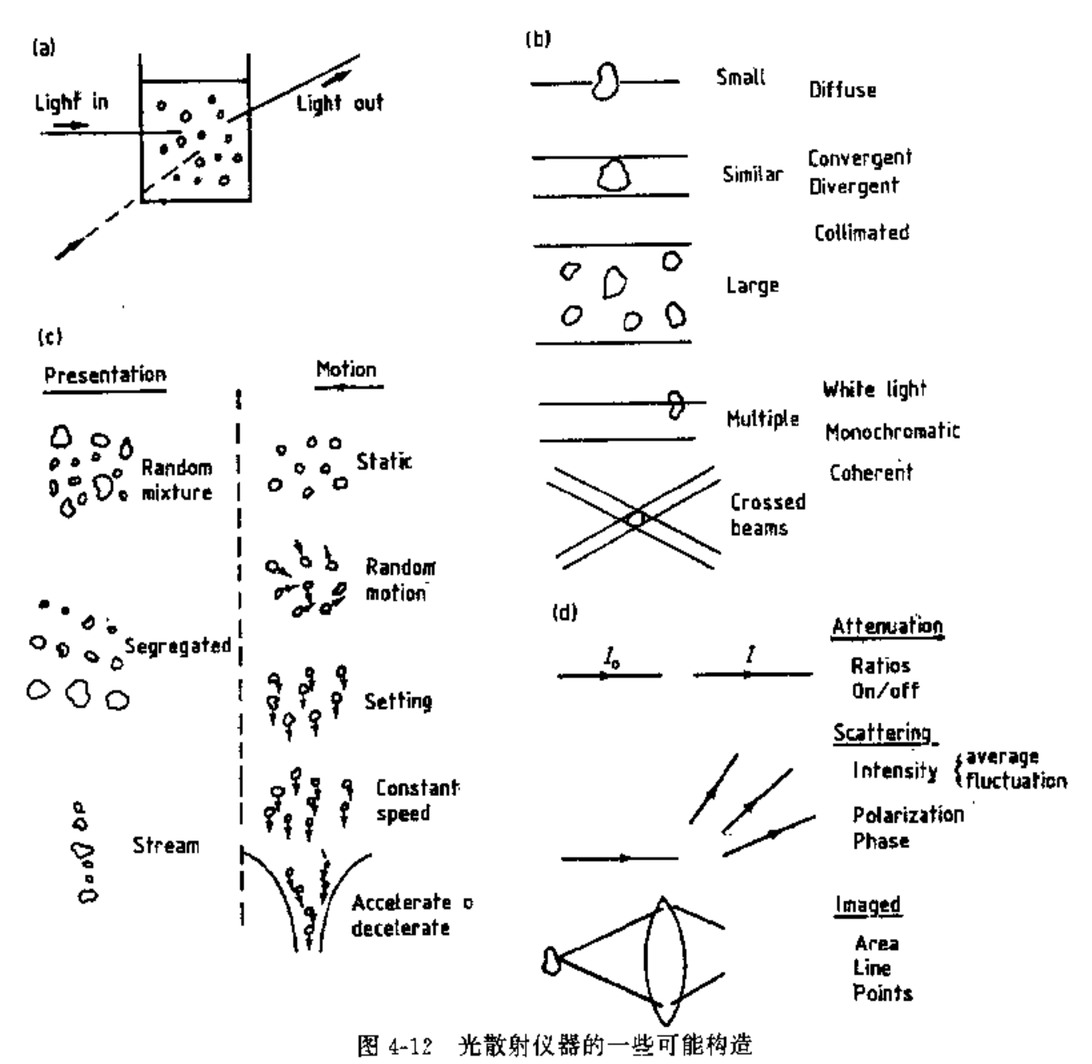


图 4-12 光散射仪器的一些可能构造

(a)一般的构造：入射光被散射，然后再探测；(b)入射光的各种模式；

(c)样品存在的各种模式；(d)探测散射光的各种模式

光可以穿过窗口和透镜，光纤可用于传递光。三种基本选择可在仪器的设计中实现：光线出现的方式[图 4-12(b)]；颗粒出现在仪器内的方式[图 4-12(c)]；测量散射光的模式[图 4-12(d)]。

按理论上讲，这些选择也可组合成一台仪器，当它被实现时，那么仪器设计师有多方面的机会。随着商用仪器的发展，最大的差异来自前两方面的因素；大部分，但不是全部，仍然只是探测光的强度。如何将这些因素结合起来，从而自然产生一些商用仪器的设计，考虑这些是有益的。这些仪器对制备和表征陶瓷粉末特别有用。所有这些需要校准。

光可以以下面的形式出现：

(i)光束与颗粒相比可能是小的。所以，目的是将光束截断一段时间，该时间取决于颗粒的大小。由于难以控制颗粒的速度，光束通常以一个已知的较高速度来扫描颗粒。由于颗粒在流体中可能会重叠，所以，仪器通过探测背散射来工作。

图 4-13 所示的仪器是用在线模式较为成功的一种。它用于监控流体中的悬浮颗粒，并可在较高的浓度下工作，原理上讲测量参数是弦尺寸，它应该由颗粒尺寸来校准。

图 4-13　背散射仪器示意图(Lasentec)

(ii)光束与颗粒的大小相当。颗粒被笼罩在光束中一段时间，并在每个方向散射光。这便自然产生一个光束扫描计数器，其中颗粒可逐个通过探测区。故仪器可有效地计数，但是仪器必须能非常灵敏地探测很小的颗粒。由于通过激光束的强度分布是高斯分布，故可能对测量值造成疑问。

图 4-14 给出了这类仪器的一个例子。如果希望得到颗粒尺寸的数量分布，它是特别有用的。正如 Coulter 计数器一样，可相对容易用已知尺寸的球来校准，但是缺点是颗粒必须通过小孔或小管。

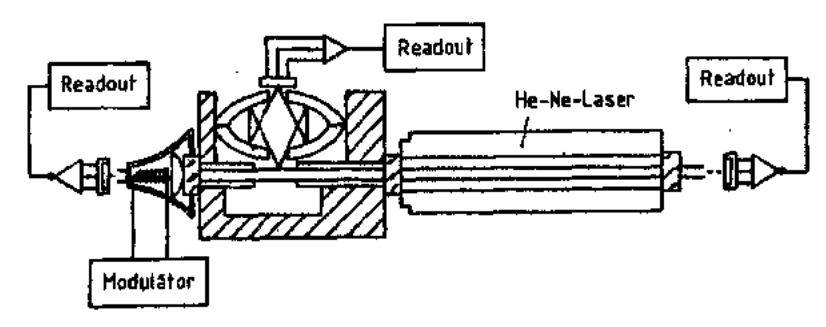


图 4-14　单颗粒计数器示意图(PMS)

· p. 116 ·

(iii)光束可以扩展至包含许多个颗粒，也许是几千个。散射光必须更强，这是由于来自每个颗粒的贡献。于是信号必须被退褶合至单个颗粒的分布。这种仪器有两种基本形式。倾向于较大颗粒的大多数仪器使用一排探测器，以测量散射光的强度，它是角度的函数。退褶合法通过由使用许多尺寸级别组成的已知散射图案来推断每一个尺寸级别对总图案的贡献。

· p. 117 ·

这种前置式散射仪器有许多商业版本(见图 4-15)，对在线和离线用途而言，它是一种多功能和有效的技术。校准后可测量宽的颗粒尺寸范围(0.1—2000μm)。唯一主要的局限是颗粒浓度受到限制。

(iv)对小颗粒而言，也使用相对于颗粒尺寸而言是大的光束，但光束由单一探测器接

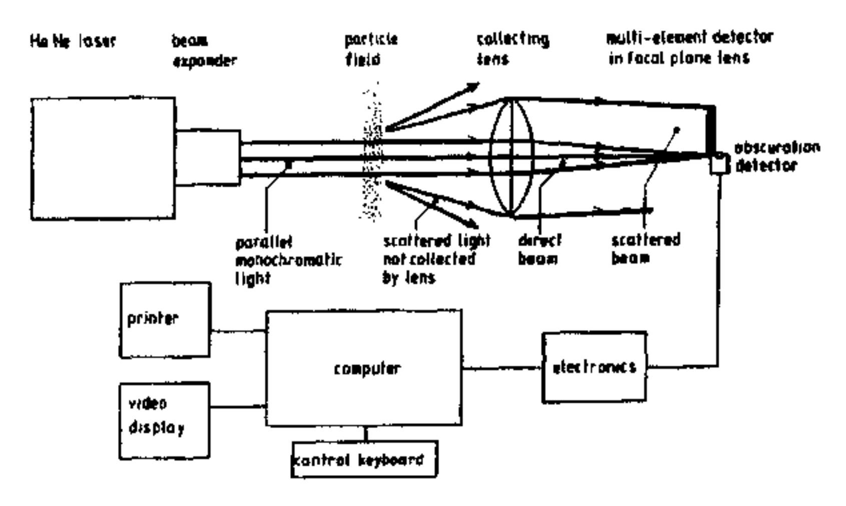


图 4-15　前置式激光光散射仪器示意图(Malvern)

收,入射光常常在直角方向排列。探测器不是记录平均强度,而是记录主要由颗粒的布朗运动所引起的波动。这种仪器只有用激光作为相干光源后才被制成。尺寸参数现在不取决于光散射方程,而是取决于 Stocks-Einstein 方程。

• p. 118 •

这种仪器(如图 4-16 所示)不适于大于 1μm 的颗粒,但是其下限可测几个纳米。因此对表征纳米颗粒而言它是一个有利的工具。用这种仪器对颗粒尺寸的退褶合尤其困难(Finsey,1993)。

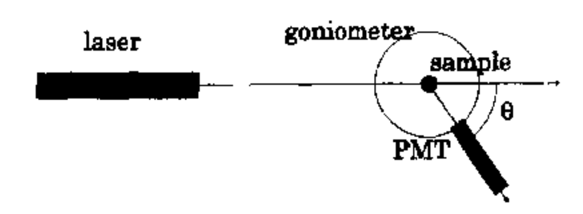


图 4-16　用于光子相关光谱的典型设计。PMT:光子倍增管

(v)光束可分成两束。用已知的初速度穿过光束发射颗粒。较小的颗粒有较大的减速度,因此在两个光束之间花较长的时间穿过。这就是所谓的飞行时间技术。它只用于悬浮在空气中的颗粒。

(vi)两个激光束可以交叉。从交叉点散射的光在两个光束之间有一个 Doppler 漂移。这可用几种方式估计颗粒的大小。最复杂的事情是使用两个甚至三个探测器,测量两束光的相位差。这就是所谓的相位 Doppler 技术。如果不用球形颗粒,那么就较难使用这种技术,但是它在分析喷雾工艺方面取得了极大的成功。

4.5.2　声学技术

在线测量更强劲的发展已经导致在用超声波代替光束方面的日益增长的兴趣。虽然制做一组复杂的探测器较为困难,但是产生一个范围宽的波长较为容易。更成功的仪器是测量从颗粒悬浮液到一个探测器的范围宽频率衰减。正如前置式散射光仪器一样,信号必须经退褶合转换成颗粒尺寸分布(Riebel 和 Loffler,1984)。仪器的原理如图 4-17 所示。商

用版本只能用颗粒悬浮在液体介质中工作，但是它可以比前置式散射光仪器以高得多的颗粒浓度工作。

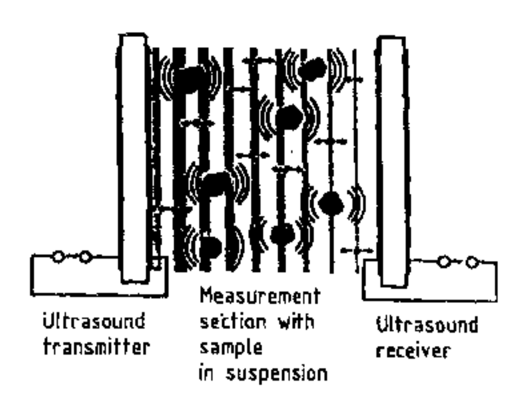


图 4-17 超声衰减仪器的示意图(Sympatec)

4.6 统计直径

·p.119·

重复一下，颗粒尺寸分布常常是足以唯一用于控制陶瓷粉末制造工艺或者控制作为前驱体的粉末再现性的工艺参数。然而颗粒尺寸分布只是对每一个颗粒赋予一个值，这对建立工艺所首先需要的必要信息来说，也许是一个巨大的损失。它暗示了每个颗粒必须通过多种技术来表征。这常常通过直接颗粒表征技术来获得，如在显微镜或电子显微镜下观察颗粒样品。如果观察到这种图片，颗粒形貌的许多细节立即变得明显。图 4-18 所示的颗粒也许会产生相同的测量尺寸，但它们在工艺中的行为差异很大。

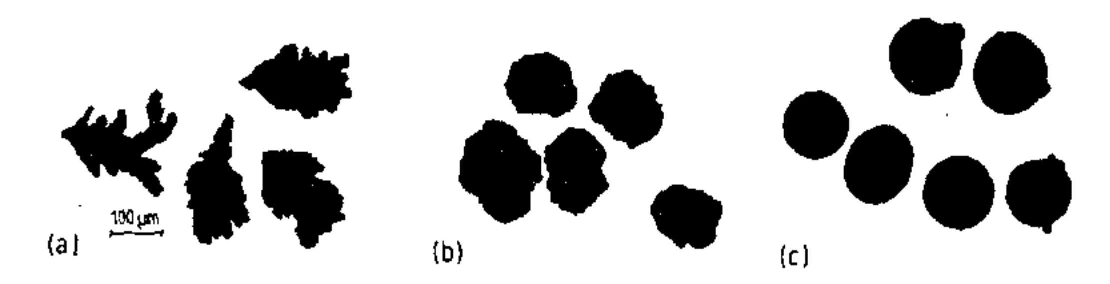


图 4-18 不同形状相同等效体积的颗粒。铜粉的三种样品：(a)电解的(b)还原的(c)雾化的

这种可见的信息常常被定性地使用，通过间接描述形状特征来确定颗粒。目前可以相对容易定量地处理这个信息。现代的图像处理器可以使整幅图片数字化。每一个象素位于颗粒(黑)内部、空间(白)、或者在边界上(灰)(见图 4-19)。于是位于边界的每一个象素坐标已知，图像处理器装备了边界增加程序，以改善分辨率。

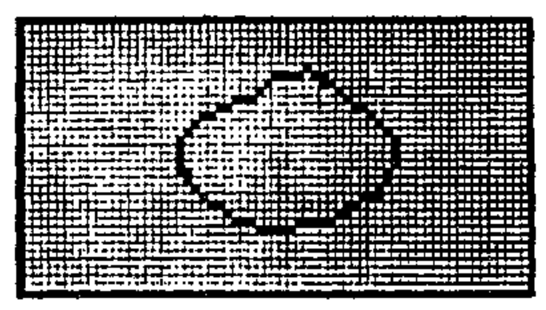


图 4-19 通过视频组合的数字化的颗粒轮廓

当然，有一些实际限制。最主要的是图

像是投影图；只看到颗粒投影的轮廓。如果需要实际三维特征的话，必须抛光颗粒的断面，这只对大颗粒可以实现。进一步的限制是与观察的细节相比，象素必须是小的。这个要求意味着一个巨大的放大率和一个颗粒的许多象素。相应地，这意味着可分析数量较少的颗粒；这个数量如此的小，以至于它不再是粉末的代表。于是图像处理器装备了将外形坐标组减少为尺寸和形状参数的选择程序。这些大多数参数假定颗粒处于随机方向，至少在视场内是这样的。于是它们仍然是描述颗粒细节的坐标参数，而不是它们所处位置的数组。现在将描述几个安排进现代图像处理器的较普通的参数。

• p. 120 •

4.6.1 Feret 直径

最简单和最早的统计参数是颗粒外形的简单投影。Feret 直径(Feret，1931)是颗粒的最大切线之间的距离(如图 4-20 所示)，它是在固定方向上颗粒周边的简单投影。单一的测量没有什么意义，但是如果在所有可能的方向测量 Feret 直径，那么可以清楚地在每一个方向上投影周边的每一个象素。

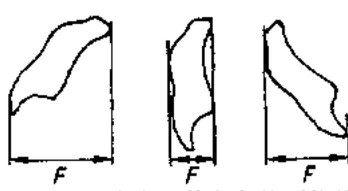


图 4-20　取决于其方向的颗粒的 Feret 直径

对一完全凸起的颗粒，平均 Feret 直径是平均投影的一半，Feret 直径(F)和周长(P)的关系由下式给出：

$$\overline{F}=\frac{P}{\pi} \tag{4-14}$$

等效的三维参数是投影面积 A，它与颗粒的表面积 S 相似。Cauchy 关系(Cauchy，1840)如下：

$$\overline{A}=\frac{S}{4} \tag{4-15}$$

如果颗粒不是凸起的，有部分投影重叠，那么在平均 Feret 直径和周长之间没有确定关系。因此，最简单的情况下，Feret 直径比颗粒周长可传递更少的信息，尽管它也许是进行测量的较为方便的方法。如果某些测量相对棱角的部分可以被记录，那么可以获得关于颗粒形状的额外信息。于是通过记录互成直角的 Feret 直径的两个特殊测量值，形成 Heywood 延伸率(Heywood，1946)。

4.6.2 傅里叶分析

如果颗粒的外形用极坐标表示，那么它的形状可以被认为是一个半径 r 的正值的波形，θ 值在 0—2π 之间(图 4-21)。

这个波形可表示为一个调和级数，通常是一个傅里叶级数(Beddow 等，1997)。于是

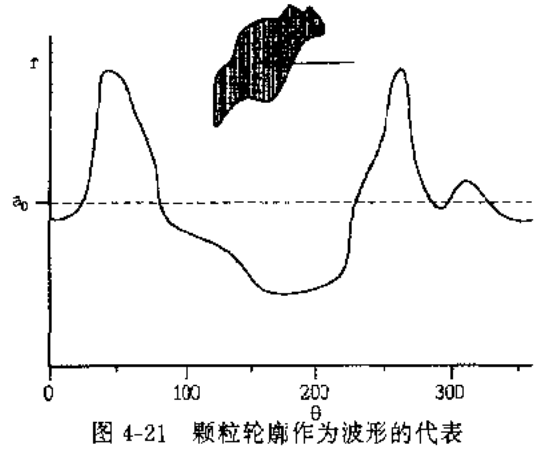


图 4-21　颗粒轮廓作为波形的代表

$$r(\theta)=a_0+\sum_{n=1}^{\infty}(a_n\cos n\theta+b_n\sin n\theta) \tag{4-16}$$

理论上讲，外形的整个形状将包含在这个级数的系数中。重要的实际限制是难以知道

级数可以终止的点。当颗粒变得多棱角和不规则时，那么便含有较高的序项。在选择原点时，也必须小心；尽管总数与此无关，但系数的实际值取决于该选择。

4.6.3　分维数

· p. 121 ·

Mandelbrot 已经讨论发生在自然界非常凹凸不平的颗粒(Mandelbrot，1977)，尤其是他揭示了把凹凸不平轮廓的空间填充性质通过 1—2 分维数值的数学量纲来描述，这一考虑是有用的。Mandelbrot 把这个量纲称为分维数量纲。当它应用于颗粒时，重要之处在于颗粒外形的周长取决于观察所用的尺度(Kaye，1994)。如果周长用越来越小的步长来截断的话，那么它的总长度增加。于是内接封闭折线 P_λ 的总长度可以用步长 λ 画出一张图(图 4-22)。

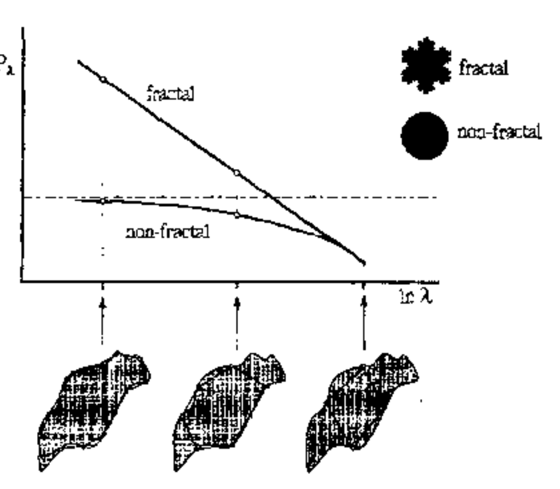


图 4-22　用分维数表征颗粒轮廓(P_λ，以 λ 为步长的周长)

有时用幂定律拟合这些点，对应的斜率便是颗粒的分维数

$$P_\lambda = k\lambda^{(1-D)} \tag{4-17}$$

(k 是比例常数)。当这个函数以 log-log 坐标画成一条直线时，那么 D 便是该颗粒的特征。D 被称为颗粒的分维数。一个较大的 D 值意味着更为凹凸不平的外形。

当然，分维数的概念能以任意维数应用。对于一个三维的颗粒而言，分维数在 2—3 之间，是表面粗造度的量度。在不同的推敲程度上，直线幂律拟合意味着几何相似性。然而重要的是颗粒的表面积不是一个绝对值；它取决于观察所用试验值的大小。肉眼所看到的光滑表面实际上是从山脉到氮气分子的范围。

4.6.4　弦尺寸分布

一个立体的方法是测量颗粒的弦尺寸分布，如图 4-23 所示。



图 4-23　不同方向颗粒的弦尺寸分布

通过在一个方向上画出截断颗粒所有的弦，可以定义弦尺寸。在所有可能的方向上旋转颗粒，总的弦尺寸分布便产生。理论上讲，这个分布的优点是它可应用到三维的系统中。所以如果测量颗粒的截面和颗粒所有可能的截面，那么总的弦分布即是有关三维的特征。

· p. 122 ·

弦尺寸分布的应用有三个方面。一些作者试图将弦尺寸分布变回到推导它的颗粒尺

寸分布。对球形颗粒而言，使用 Wicksell 的关系，这点可以做到(Wicksell，1925，1926)。事实上，按理论上而言，有相同形状不同颗粒大小的任何一组颗粒的颗粒尺寸分布，都可以由弦分布推导出来。然而，颗粒的尺寸和形状都在变化，那么这一关系是不可能的。在任何情况下，都有测定颗粒尺寸分布较为容易的方法。然而弦尺寸分布是一个记录某些平均尺寸和形状的方便方法。例如，对任何颗粒外形或外形组，平均弦与面积-周长的比例有一特殊关系

$$\bar{C} = \pi \frac{A}{P} \tag{4-18}$$

这个方程的三维等效方程是平均弦与体积-面积比例的关系

$$\bar{C} = 4 \frac{V}{S} \tag{4-19}$$

这个关系可应用于任何形状的任何一组颗粒。它可以是测量诸如体积-面积比例的参数的一种方便方法。不足的是必须在任意方向测量弦，因此它只能与总数组的标量平均值相关，而与有方向性的矢量特性无关。弦表征的第三个应用是把粉末当成是弦的统计数组组成，而不是由颗粒组成。

弦只是长度，因此复杂的几何形状可以很容易地看作弦。例如一组颗粒间的气孔可以较好地看作一个弦的统计簇，而不是作为一个极为复杂的管。

4.6.5 测试与模拟

虽然现代图像处理器只能测定某些参数，但是它们明显地包含了关于颗粒大小和形貌的许多信息，单单的颗粒尺寸分布是给不出这许多信息的。所不清楚的是如何选择有目的的合适表征。这正是将要讨论的主题。

4.7 粉末性能

陶瓷制品的生产是一个长而复杂的过程，开始于原料，最终生产出产品。粉末技术是这个过程的一个中间环节，起着重要的作用。在开始时，原料变成粉末，之后颗粒再变成固体材料。

• p. 123 •

在此有必要描述亿万个颗粒同周围环境以及它们之间相互作用如何进入工艺的下个阶段。就某点而言，所做的表征必须回答本章开头提出的问题，例如：为什么要表征？表征什么？如何表征？在什么地方表征？在每一种情况下，讨论总是设法足以澄清一个方面。即总存在较大的概率，于是永远要作出各种选择。选择包括科学和工程两方面，但绝不会有唯一正确的答案。相反，有许多不正确的答案。在特殊情形下，思考导致正确选择颗粒表征技术的某些基本问题可能是有益的。

首先颗粒尺寸的数量级决定了起主要作用的力和机制。大颗粒实际上是宏观物体，起主要作用的是机械力(图 4-24)。大于 100μm 的颗粒属于这一类。它们的形状很重要，并易于破碎成小颗粒。1μm 级别的颗粒其表面是主要的。吸附层和荷电行为可能是主要的机制。因此颗粒尺寸测量必须用 Zeta 电位和静电荷的测量来补充。当颗粒达到纳米级范围

时，它们包含有数个分子，每个分子都接近表面，固然也就是这个因素造成成了纳米颗粒特殊的性能。这些行为的解释要求许多分子键的理论知识。

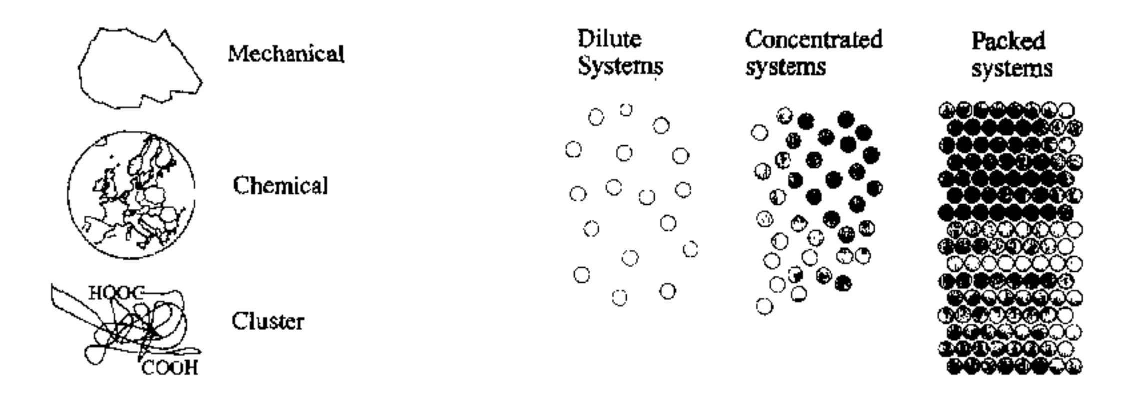


图 4-24　颗粒作用的范围，从厘米到纳米　　　　图 4-25　颗粒浓度导致的不同结构

其次需要考虑的问题是颗粒的浓度。在稀悬浮体系中颗粒是单个的，体系的行为是颗粒的平均行为(图 4-25)。在这些较简单的体系中，很有可能用一列球形的颗粒良好地模拟非球形颗粒的行为。当浓度增大时，颗粒开始相互作用，但主要是通过连续介质。于是间隙中的气体或者液体起一个更重要的作用。当颗粒的浓度变得足够大时，颗粒与相邻的颗粒接触，相互作用更直接，点接触行为是主要的。

· p. 124 ·.

在陶瓷工艺中，所有这些颗粒的状态都可以发生，但是主要的是致密状态。例如粉末被密实和烧结，在这个工艺过程中，模拟宏观行为的不同方面是有必要的。正是在这种堆积状态下等效球的方法很少应用。当它们密堆时，用一系列球形颗粒来模拟其它颗粒的行为是罕见的。虽然很有可能用简单颗粒尺寸分析将足以控制一个已知的工艺，但是一个新工艺的开发需要更多的信息。在几个不同的方面颗粒的尺寸和形状影响制备工艺，如图 4-26 所示。某些性能方面主要取决于孔结构，因此模型必须来模拟颗粒可能是怎样堆积在一起。另一个方面，点接触和作用力以及在此发生的变形是主要的。当颗粒相对移动时模型是最难的。在粉末材料中，当颗粒剪切和压实时，不会有简单的应变，模型必须模拟所发生的变形和产生的各向异性。

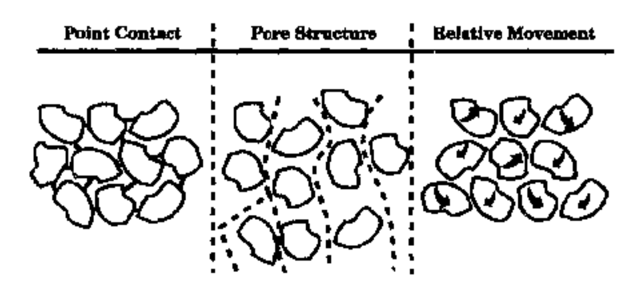


图 4-26　堆积床的结构：点接触，气孔和移动

什么样的模型可以描述如此复杂的行为？用颗粒表征模型要做什么？第二个问题的答案是：输入参数以表征模型，因此它必须适应模型的复杂性。第一个问题的答案是在选择模型的复杂性中有各种各样的选择。就该领域的一个极端情形而言，可以把两个或三个

变量用幂定律拟合成简单经验方程。在另一个极端，成千上万个颗粒的坐标可以输入计算机。再将决定热流和流体的基本方程输进计算机。通过小的增量和计算的新坐标，允许颗粒移动和变形。这样一个模型才真正是在计算机中模拟实际工艺过程。在这两个极端之间，任何中级水平的模型是可能的。就一个给定的问题而言，模型的选择取决于它是否够用。无论选择什么，都可以找到颗粒表征的技术。

4.8 参 考 文 献

Allen, T. (1990), *Particle Size Measurement*. London: Chapman & Hall.

Andreason, A. M. H. (1927), *Sprechsaal 60*, 515.

Beck, M. S., Campogrande, E., Morris, M., Williams, R. A., Waterfall, R. C. (Eds.) (1993), *Tomographic Techniques for Process Design and Operation*. Southampton, U.K.: Computational Mechanics Publications.

Beddow, J. K., Philip, G. C., Vetter, A. F. (1977), *Powder Technol. 18*, 19.

British Standard (1995), British Standard 3406, Part 1–8.

Cauchy, A. (1840), *C. R. Acad. Sci. 13*, 1060.

DIN (1981), DIN 66142.

Feret, R. L. (1931), *Assoc. Int. Essai Mater. 2*, Group D., Zürich.

Finsey, R. (1993), *Part. Part. Syst. Charact. 10*, 118.

Giddings, J. C. (1993), *Science 260*, 1456.

Heywood, H. (1946), *Trans. – Inst. Min. Metall. 55*, 391.

ISO (1995), ISO 9276-1.

Kaye, B. H. (1994), *A Random Walk Through Fractal Dimensions*, 2nd ed. Weinheim: VCH.

Mandelbrot, B. P. (1977), *Fractals, Form, Chance and Dimension*. New York: W. H. Freeman.

Mie, G. (1908), *Ann. Phys. (Leipzig)* 25, 377.

Rayleigh, Lord (1871), *Philos. Mag. 41*, 107.

Riebel, U., Löffler, F. (1984), *Part. Part. Syst. Charact. 6*, 135.

Scarlett, B., Todd, A. C. (1963), *Trans. ASME 91*, 478.

Stokes, G. G. (1845), *Trans. Cambridge Philos. Soc. 8*, 281.

Waddell, H. (1932), *J. Geol. 40*, 443.

Waddell, H. (1933), *J. Geol. 41*, 310.

Wicksell, S. D. (1925), *Biometrika 17*, 84.

Wicksell, S. D. (1926), *Biometrika 18*, 32.

一般阅读资料

Allen, T. (1990), *Practicle Size Measurement*, 4th ed. London: Chapman & Hall.

Beck, M. S., Campogrande, E., Morris, M., Williams, R. A., Waterfall, R. C. (Eds.) (1993), *Tomographic Techniques for Process Design and Operation*. Southampton, U.K.: Computational Mechanics Publications.

Bohren, C. F., Hoffman, D. R. (1993), *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: Wiley.

Chu, B. (1991), *Laser Light Scattering*. San Diego, CA: Academic Press.

Friedlander, S. K. (1977), *Smoke, Dust and Haze*. New York: Wiley.

Happel, J., Brenner, H. (1965), *Low Reynolds Number Hydrodynamics*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.

Herdan, G. (1960), *Small Particle Statistics*. London: Butterworths.

Hiemenz, P. C. (1986), *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. New York: Marcel Dekker.

Iionoya, K., Gotoh, K., Higashitani, K. (Eds.) (1991), *Powder Technology Handbook*. New York: Marcel Dekker.

Nedderman, R. M. (1992), *Statics and Kinetics of Granular Materials*. Cambridge: Cambridge University Press.

Rumpf, H. (1990), *Particle Technology*. London: Chapman & Hall.

Soo, S. L. (1990), *Multiphase Fluid Dynamics*. Beijing: Science Press.

5 模压和等静压

Denis Bortzmeyer
Rhone-poulone Recherches Aubervilliers,France
（唐建新译 黄 勇 关振铎校）

目 录

符号与缩语表

A	接触面积
D	直径
d_p	颗粒直径
$\overline{d}_p$	平均颗粒尺寸
F	颗粒间作用力，载荷
f_{dyn}	摩擦力
h	高度
H	总高度
H_p	颗粒硬度
H_w	模壁的硬度
k	径向压力(应力)系数；应力比
M_w	分子量
N	颗粒数量
P	压力，负荷
r	半径
R	半径，气体常数
R_w	模壁的粗糙度
T	温度
T_g	玻璃转变温度
V	气孔的体积
Z	高度；配位数

δ	位移
ε	孔隙率
ε_0	原始孔隙率
μ	模壁摩擦系数
σ	应力，压力
σ_r	径向压力
σ_u	最终张应力
σ_W	模壁应力
$\bar{\sigma}_w$	平均模壁应力
τ	摩擦力
σ_z	轴向压力
AYP	表现屈服点
PEG	聚甘醇
PVA	聚乙烯醇
RH	相对湿度

• p. 130 •

5.1 前　言

许多颗粒状材料广泛地采用压制来成型，如陶瓷粉体、药品赋形剂、金属粉等，这种方法的优点是高的生产效率和好的尺寸控制，例如许多学者对陶瓷粉的压制进行了研究。本章的目的是综述这些研究成果，主要集中在陶瓷粉的性能与其压制行为的关系上。5.2 节是关于压制行为的意义。虽然压力-密度的关系经常用到，但很显然仅这些是不够的。此外，该章还描述了为获得全部性质的主要测试手段。

像喷雾干燥那样团聚过程可能导致粉料特性发生显著变化。因此为了描述颗粒尺寸、形貌的作用非常有必要首先研究末团聚（未造粒）粉料的行为，这些问题在 5.3 节论述。由团聚（造粒）引起的问题留在 5.4 节介绍。甚至没有粘结剂，喷雾干燥也能够引起团聚，它的结构将对压制行为产生影响。首先研究两者的关系，然后是粘结剂的选择。

5.2 压制行为

对粉料压制行为的综合性能描述的最好测试手段是什么？

当对一种新粉进行试验时，工程师首先希望知道的是给定压力下块体的密度是多少。但是这种平均密度仅仅是对样品结构的一种粗糙测量。对一给定的平均密度，成型模具会导致局部密度的差异，差异程度依赖于粉料。另外，素坯的微观结构也将受到粉料形貌和尺寸等因素的影响。最后但非最不重要的是素坯必须能够保证在脱模、搬运和加工过程中不被破坏。因此，粉料之间的粘结性是一个非常重要的参数。以下评述文献中关于这些性能的测试方法。

5.2.1 密度-压力关系

如果假设素坯是均匀的，那么施加的压力和密度的关系是什么呢？

对于轴向压制，压力-密度关系是很容易连续测量的。当然为了避免得到错误的结论必须注意：样品不能太厚，这样才能保证密度变化可以忽略；压制单元应保证其形状具有最大的对称性；为了考虑压头和模具腔的弹性刚度的影响，应该在试验进行之前记录空白曲线，这很容易做到。

然而，对于等静压成型这种测量方法很难实现。这是因为气泡和液体的压缩性能将导致实验数据分散（液体的可压缩性与粉料的可压缩性同一数量级）

• p. 131 •

Dynys 与 Halloran（1983；图 5-1）用半对数图给出轴向压制试样的测量结果，其曲线有些弯曲。一些学者认为密度-压力的关系是由一个折点分割的两条直线所组成（Niesz 等，1972；Groot Zevert 等，1990），一般认为这个折点与颗粒的硬度有关（Lukasiewicz 和 Reed，1978；Groot Zevert 等 1990；Harvey 和 Johnson，1980）。然而常常不易精确测量折点；要得到一个清晰的测量结果似乎具有均匀且单一分布的团聚体（颗粒）是必需的。

连续测量的另一个优点是在脱模过程中的回弹很容易测量。这种回弹在文献中（陶瓷

和药品粉料)经常涉及到弹性回弹;然而通常的颗粒介质系统中,每一个小的变形中包含有相当数量的塑性变形的贡献。尽管在卸载时这种回弹会引起破坏(Thompson,1981a、b),但它常被忽略。Hahn(1986)广泛的研究了工艺条件(如压头速率等)对回弹大小的影响。

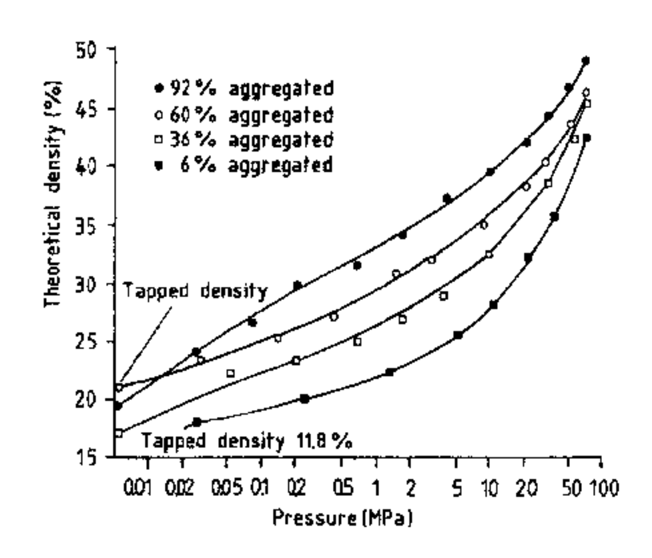


图 5-1 团聚体的坯体密度与压力的关系(Dynys 和 Halloran, 1983)©The American Ceramic Society;reproduced by permission

5.2.2 密度变化

这里假设素坯不再是均匀的。问题是要通过粉料和粉料/设备的特性来控制和预测密度的变化。

5.2.2.1 密度变化的简单模型

圆柱样品密度不均匀度的最简单模型是假设垂直于压制轴的平面上的轴向压力是一常数。如图 5-2 所示,在这一平面上力平衡导致

$$\sigma(z+\mathrm{d}z)\pi R^2-\sigma(z)\pi R^2=-\tau(R)2\pi R\mathrm{d}z \tag{5-1}$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}z}=-\frac{2}{R}\tau(R) \tag{5-2}$$

为进一步推导需假设以下两条:

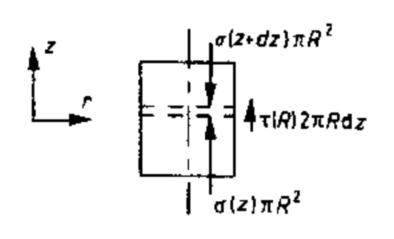


图 5-2 圆柱试样的力平衡图

——模壁摩擦力遵循库仑定律:$\tau(R)=\mu\sigma_r(Z)$

——径向压力(σ_r)与轴向压力(σ_z)呈正比:$\sigma_r(Z)=K\sigma_z(Z)$

预期轴向应力沿高度指数下降:

$$\sigma_z(Z)=P\exp\left(-\frac{2\mu k}{R}z\right) \tag{5-3}$$

式中 P 代表压力。

尽管该模型过于简单，但它表明沿模具高度方向压力和密度的变化主要依赖于径向压力系数 k 和模壁摩擦系数 μ。以下两节介绍如何测定这些参数。

5.2.2.2 径向压力系数

Strijbos 等人(1977;图 5-3)给出了一种用于测量径向压力系数(或应力比)κ 的装置。Di Milia 和 Reed(1983)还描述了用量具形变测量的方法。

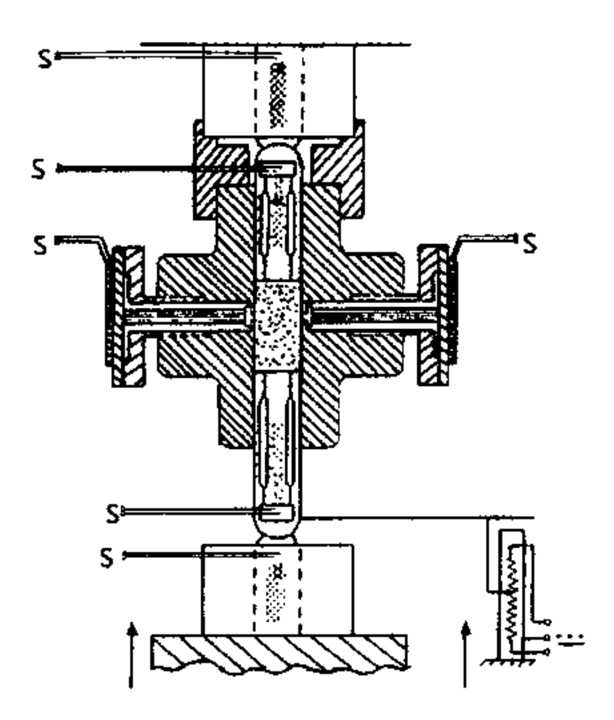


图 5-3 测量在压制过程中模具壁和压头的轴向应力分布的设备示意图(Strijbos 等，1977)

5.2.2.3 模壁摩擦系数

Strijdos(1977)提供了一种间接测量壁摩擦系数的合适装置实例。尽管直接测量的方法确实有优越性，但通过测定载荷和传递的压力可以间接的获得 $\mu\kappa$ 值，这是因为对于圆柱状样品通过力平衡可近似的得到

$$P_{\text{applied}} - P_{\text{transmitted}} = \frac{2}{R}\mu\kappa\frac{(P_{\text{applied}} + P_{\text{transmitted}})}{2} \tag{5-4}$$

我们知道对于压力/密度关系和径向压力系数的理想的理论模型是不存在的；试图通过颗粒的尺寸、形貌和相互关系来获得粉料的宏观行为即使是可能的，但也是非常困难的。由于包含单个颗粒和表面之间的相互作用，模拟壁摩擦应该更容易，然而以下两种模型证明在这方面仍然是有争议的。

Kendall 的模型(Kendall，1986)基于球体与表面的接触定律，不考虑范德瓦尔斯引力的影响，一个球体的弹性变形遵循 Hretz 定律。但是 Johnson 等人(1971)几年前建立了一个模型，该模型考虑了球体变形与范德瓦尔斯力的相互作用。Kendall 对该模型的进一步

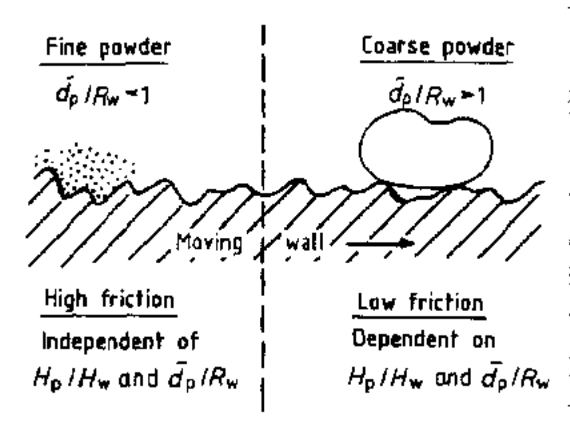


图 5-4 静态粉料压制体与滑动模壁之间的滑动摩擦(Strijbos,1997)

注:可以看到小颗粒进入模壁的凹穴,因此剪切面位于粉料内增加了表现摩擦系数

计算表明颗粒越小壁摩擦系数越大,这是因为单位宏观表面积的颗粒/模壁接触面变大了。

Strijbos 的模型(Strijbos,1977)相对简单。它认为由于小颗粒能够陷入模壁表面的凹穴,形成表面层使摩擦力变大,因此表现摩擦系数实际上是颗粒/颗粒间的摩擦,它比颗粒/模壁间的摩擦力大(图 5-4)。正如下一节所述,Strijbos 的模型得到了实验证明。

·p.133·

5.2.2.4 连续介质力学

图 5-5 给出了模壁应力(σ_w)的变化情况,即平均模壁应力的归一化与压实体的归一化高度(h/H)的关系。这与式(5-3)方程理论预测(σ_w 沿压实体高度呈指数变化)存在偏差。但考虑到假设太简单了(即水平平面的应力不变),这就不足为奇了。

即使该假设正确,对固定形状的模具简单的计算也不适用;为获得应力和密度的变化需要建立复杂的模型。该模型要用到 Gudehus(1977)建立的连续介质机制。粗略地说,粉料的力学行为不能用简单的压力/密度关系来描述,而是需要采用整体应力/应变塑变规则。应力和应变是 3×3 的张量而非标量,但通过一些合理的假设,测定塑变作用实验可以用于有轴对称应力状态的轴对称样品。这正是三轴压力测压的目的,因为没有其它压力设备能比它更利于控制径向压力了(图 5-6)。

·p.134·

问题是三轴实验是否对这种数值计算绝对必需。对于流变方程的精确确定的确需要三轴测压器的大量实验。然而最简单的力学模型可能符合上面所述的简单实验(即在轴向和等静压实验中的压力/密度关系,应力比、壁摩擦系数)和屈服面与塑变规则的假设。对于一定形状的样品其应力和密度变化度的完整描述需借助计算机和有限元的方法。(见 Bortzmeyer,1992b 的一些文献)。在一些文献中,Chandler(1985,1990)采用有关压坯成型机理的假设(颗粒的重排和/或塑性变形),分析得到

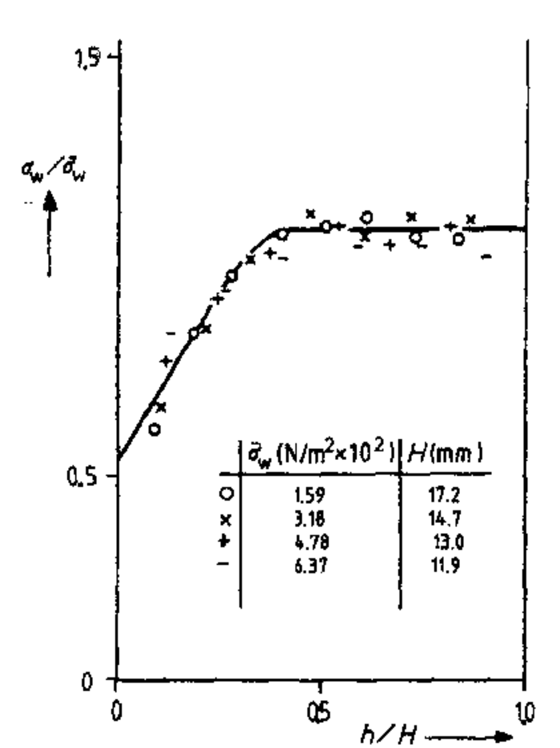


图 5-5 8 克 BASF 铁氧体粉料在润滑模具中四种压实压力下,模壁径向应力分布(Strijbos 等,1977)

粉料流变方程。然而把它用于非团聚体粉料上仍存在一些问题。

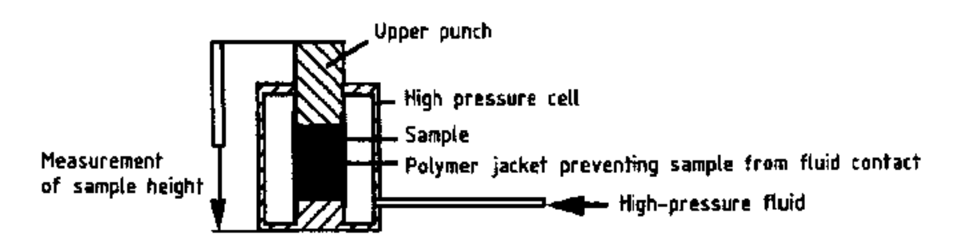
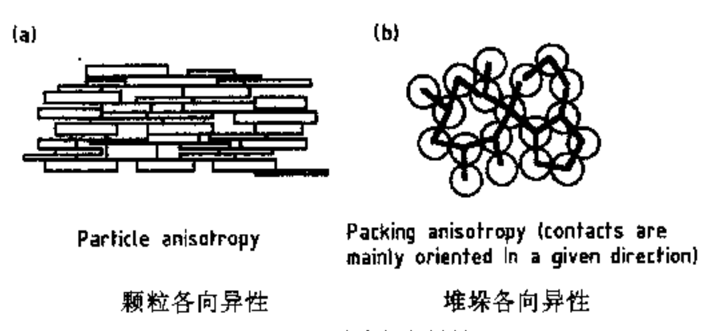


图 5-6 三轴受压测压器

5.2.3 显微结构

两个具有相同坯体密度且均匀的样品在烧结后可能得到不同的烧结密度，这是由以下因素引起的即各向异性和气孔尺寸的分布。各向异性既包括颗粒的各向异性（如平面状粉料）又包括堆垛的各向异性（图 5-7；见 Oda，1979）。堆垛各向异性是由于颗粒/颗粒的接触倾向沿主应力轴方向排列所引起的。这种各向异性在土力学中被详细地描述（Oda 和 Konishi，1974）。在陶瓷工艺中，也证明存在素坯的各向异性，这可以从等轴的粉料压坯的轴向和径向烧结收缩的不同看出来（图 5-8）。



颗粒各向异性　　　堆垛各向异性

图 5-7 两种各向异性

气孔形貌和尺寸分布对于烧结行为和烧结体的抗拉强度非常重要。以下几节举例表明粉料的形貌和成型过程将对这些因素有非常大的影响。

图 5-8 作为压实压力的函数，压制样品的轴向与径向收缩（等轴 ZrO_2 粉）

5.2.4 素坯强度

• p. 135 •

素坯破损是粉体工艺常常遇到的问题。为避免大量的废品，必须注意控制以下两个方面：

1）需要预知由卸载和脱模引起的张应力。在压制过程中由于应力的不均匀导致脱模后产生张应力；这被大量的实验所证实（Thompson，1987a，Brown 和 Weber，1968），因此有必要计算在压制和脱模过程应力的不均匀度。

2)素坯的粘结性必须适当。

我们对致密样品的抗拉强度知道得比较多，但对于颗粒堆积体的粘结性知之甚少。早期用抗拉强度的结果来研究堆积密度或粘结剂和强度的关系，这些研究多少与理想模型有关(Schubert，1975；Onoda，1976)。然而，现在发现对于任何脆性材料，素坯必须借助断裂力学来研究。许多作者都意识到了这一点(Adams，1989；Kendall 等；1986；Bortzmeyer，1992a；Bortzmeyer 等，1993)，但所得的结论(颗粒间的相互作用力，密度因素)仍然是相互矛盾的，在这一令人感兴趣的领域需要进一步的研究。

5.2.5 结论

粉料的压制行为通过以下因素的测量可以很好的描述：1)压力/密度的关系；2)径向应力系数；3)模壁摩擦系数；4)素坯显微结构和 5)素坯抗拉强度。下面讨论颗粒特性对这些因素的影响。

5.3 未造粒(非团聚)粉料

类似于喷雾干燥引起的粉料的团聚将极大地影响它们的行为(素坯显微结构和密度)。造粒的影响和原始粉料的特性的影响一样重要，故造粒后的粉料另立章节讨论；本节仅讨论原始粉料。这些特性包括平均尺寸、尺寸分布、颗粒形貌和粗糙度、表面化学和凝聚。

5.3.1 平均尺寸

5.3.1.1 密度-压力关系

对小颗粒(<10μm)，颗粒间的粘结性超过了自重的影响。因此，颗粒互相粘结在一起导致粉料最初的松散堆积(相对密度<0.6)。然而只要压力超过了堆积体的抗拉强度(如几兆帕)，由该压力引起的颗粒间的相互作用力将大于粘结力。因此粘结力/重量比不能说明压力条件下的堆积体的气孔率，该气孔率仅能通过几何学来解释；甚至在很小的颗粒间相互粘结力的条件下，堆垛引起的起拱(arches)也能抵抗压力。这些起拱和大气孔通过翘曲机制坍塌(Kuhn 等，1989；Bortzmeyer 和 Abouaf，1989)。

· p. 136 ·

颗粒越大，粘结力/重量比越小。因此，堆垛的初始密度较高。据我们所知，目前还没有一种模型采用粉料参数来计算压力/密度关系的变化。另一方面，如果假设上面所述的翘曲机制与颗粒尺寸无关，则不同颗粒尺寸的压力/密度关系的变化应相同。这的确在陶瓷技术(图 5-9)和药品粉料工艺中观察到(Carlers 和 Leigh，1974)。

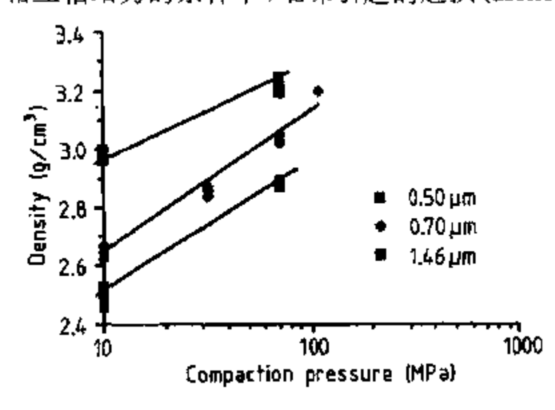


图 5-9 平均颗粒尺寸对压力-密度关系的影响(ZrO_2)

5.3.1.2 径向应力系数

对药品粉料(Carlers 和 Leigh,1974)和陶瓷粉料(Bortzmeyer,1990)来说,颗粒尺寸对应力比(参见 5.2.2.2 节)的影响是一样的:颗粒越细,应力比越大(表 5-1)。有时可以说细颗粒高的应力比是样品中颗粒间接触的高密度所引起的。

表 5-1 颗粒尺寸与应力比的相互关系[a]

颗粒尺寸(目数)	85/100 0	60/72	44/52	30/36	22/25
应力比	.31	.30	.29	.28	.23

a Carless 和 Leigh(1974)。

5.3.1.3 模壁摩擦系数

如前所述,颗粒尺寸对模壁摩擦系数的影响依赖于模壁和颗粒的粗糙度,如果是完全光滑的模壁和完整的球形颗粒同时使用,可以从 Kendall 的理论模型(Kendall,1956)得到:模壁摩擦系数随颗粒尺寸的减小而增大。如果对于粗糙的模壁(与颗粒同一个数量级)(此情况经常出现)采用 Strijbos 的几何模型可能更好。该模型强调颗粒尺寸/模壁粗糙度的比率。假如颗粒尺寸大于模壁的凹穴,测得的摩擦系数是真实的模壁/粉料间的系数,但如果颗粒尺寸比模壁的凹穴小,粉料可能进入模壁凹穴中使得剪切而位于粉料中,增加了表观摩擦系数(图 5-4)。图 5-10 取自 Strijbos 的研究结果证实了该模型;如果颗粒直径和壁粗糙度的比值小于 1,则摩擦力是一常数(见 Tan 和 Newton,1990)。

• p. 137 •

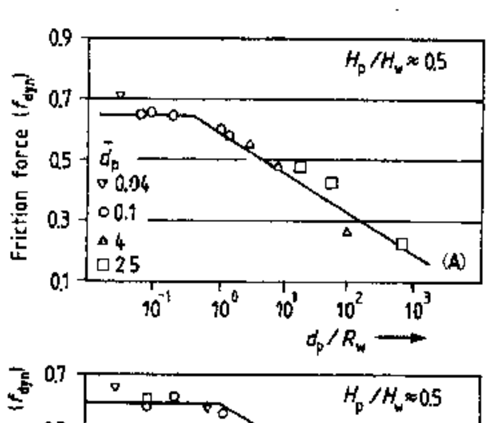
由于对小颗粒的 $\mu\kappa$ 值较大,因此在模具中的应力和密度变化度也较大。事实上,众所周知小颗粒比大颗粒更难成型。

5.3.1.4 素坯破坏

由于小颗粒的应力变化较大(脱模后转化为张应力),小颗粒的素坯在卸载和脱模过程中更易产生裂纹。而且截留的气泡也会引起小颗粒组成的素坯进一步破坏。由于颗粒细小导致气孔尺寸也小(相同密度条件),在压制过程中,被包裹的气体很难从素坯中排除。因此气孔的压力和卸载以后的张应力变大了。引人注意的是 Al-Jewaree 和 Chandler(1990)在以下两个假设的基础上推导的详细模型:

1)空气体积流量可以通过素坯中气体的压力和 Darcy 定律进行计算。

2)素坯中的气体体积和压力满足经典定



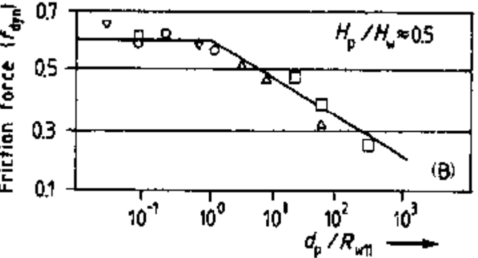


图 5-10 铁氧体粉料和不同模具的模壁动态摩擦力。(A)电火花腐蚀和抛光模壁,(B)垂直滑动方向磨损的模壁(d_p=颗粒直径;R_w=模壁粗糙度;f_{dyn}=摩擦力;Strijbos, 1977)

律 $PV=NRT$，其中 V 是气孔的体积，N 是气体的摩尔数，R 是气体常数，T 是温度。

在这些假设的基础上建立了通过数值模拟求解的微分方程。作者们的计算结果和受压面的实验符合得很好。这可以确定在压制周期的最后阶段为了获得最少的受包裹的气孔所需要的最合适的压力。

总之，细小颗粒比粗大颗粒更易出现大的张应力。另一方面，还必须确定颗粒尺寸对压坯抗张强度的影响。这些影响依赖于颗粒尺寸范围和颗粒形貌，因为几何因子（单位面积的接触数）和机械因子（相互作用力）都将影响抗拉强度。

单位表面积颗粒/颗粒配位数（对于一定密度）随 $1/d_p^2$ 而增加，其中 d_p 是直径。由于范德瓦尔斯力随 d_p 变化，因此可以预测素坯强度随颗粒尺寸的减小而增加。用不同的方法，Kendall 等人（1986）也得到了这一结论。事实上，药品坯体的粘结性随颗粒尺寸的减小而增加（Charless 和 Sheek，1976；Krycer 等，1982）。

• p. 138 •

然而，除了范德瓦尔斯力以外考虑其它颗粒间作用力（包括机械连锁和与氢键），其结果将依赖于这些作用机制，而且很难预测。作者本人的实验结果表明不同颗粒尺寸的氧化锆粉料制成的素坯其抗拉强度更依赖于压制的压力而不是素坯的密度（Bortzmeyer，1992a）。这是由于抗弯强度是由颗粒间的机械连锁所决定的原因（Bortzmeyer 等，1993）。

因而这一论题仍是相互对立的。然而颗粒尺寸的减小所引起的拉伸应力的增加大于由此所引起的抗拉强度增加。因此，颗粒越小越难成型。

5.3.2 尺寸分布

5.3.2.1 压坯-压力关系

文献中经常给出为获得最大素坯密度所需的尺寸分布选择（该问题在土壤力学中也常常遇到并被广泛的研究）。刚性模型被广泛的采用（Yu 和 Standish，1988；Ouchiyama 和 Tanaka，1984）的同时计算机模拟也被用来预测任何具体颗粒尺寸分布的素坯密度（Jullien 和 Meakin，1990）。如两种不同尺寸的混合体总是比单一尺寸有更高的密度（Oger 等，1986）。

主要问题是这些理论模型通常不能用于有高的粘结性的粉料以及几种颗粒同时加入的条件。发表的一些特例不能完全令人满意（粘结粉料：Suzuki 和 Oshima，1983；聚合堆积：Thomas 等，1989；两者：Yen 和 Chaki1992）。而且它们不能模仿压制过程中堆积的形成，因此需要进一步实验。

作为一个例子，图 5-11 表明多分散的集合体（图中的混合粉料）比几乎单一分布的粉料有更加陡的密度/压力对数的关系。而然，就我们所知与颗粒尺寸分布的影响相比，平均尺寸的影响要小。

5.3.2.2 其它参数

• p. 139 •

很遗憾我们对尺寸分布对应力比和抗拉强度的影响知之甚少。如果这些因素仅与单位体积的配位数有关，则可以预测它们将不随尺寸分布的变化发生很大变化。Oger 等人

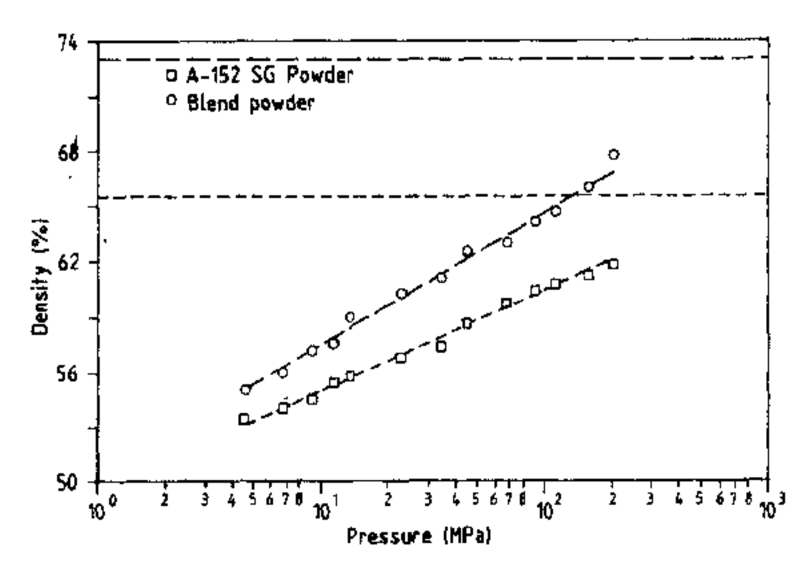


图 5-11 粉料的密度和压力的关系（不同的最大堆积密度）

(1986)证实平均配位数（在一定密度条件下）不太依赖于尺寸分布。

5.3.3 颗粒形貌

令人惊奇的是尽管可以通过傅里叶系数（Beddow，1977）和分形维数（Kaye，1986）来精确地描述颗粒形貌.但文献中却没有给出压制阶段的严格和完整的影响结果。

形貌可以在理论和实验结果分为完全不同的两种形式：

——“宏观形貌”即与球形颗粒相对应的棱角状、扁平状或针状颗粒；

——“微观形貌”即表面粗糙度。

5.3.3.1 棱角状、扁平状或针状颗粒

对密度的影响

与球形颗粒相比，棱角状的颗粒更易产生架桥。因此可以推断棱角状的颗粒比球形颗粒的填充密度低。这可以用二元多边形来证明（Ammi，1987）；这些多边形的尺寸越大密度越高。由于面面接触非常稳定导致棱角状颗粒的架桥也很坚固。因此压力/密度关系曲线斜率比较小，而且堆积密度不能通过循环加压来改善。另一方面，针状或扁平颗粒能够非常有效的堆积[图 5-7(a)]。

这两个因素的相对影响（导致孔隙率稳定的架桥结构和促进致密化的有效堆积）取决于颗粒间的摩擦性能和高宽比。因此最终结果仍然很难预料。图 5-12 中扁平状的 BN 颗粒与等轴状 ZrO_2 颗粒进行比较。前者的密度较高是由于形貌和摩擦性能的作用。

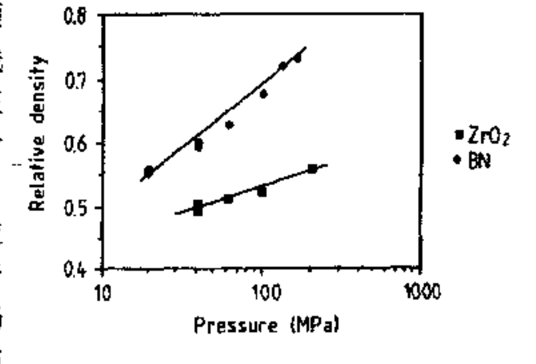


图 5-12 BN（扁平状颗粒）和 ZrO_2（粗糙球状颗粒）的密度-压力关系图

对颗粒断裂的影响

在压制过程中可以预测颗粒的角部很容易破碎;Leiser 和 Whittemore(1970)对针状颗粒和沙粒在高压填充下都观测到这--现象(Touati,1982)。但这一现象对力学行为的精确影响还不清楚。

对显微结构的影响

颗粒形貌最重要的影响可能是对微观结构的影响。在压力下可以预测扁平状颗粒将定向排列,这将导致几种情况:

• p. 140 •

1)与球形颗粒相比,扁平状颗粒的气孔较小且尺寸分布较窄(Yamagushi 和 Kosha,1981)。对比水银测孔仪的注入和挤出表明扁平状颗粒的气孔是"瓶状"的,针状颗粒是"柱状"的(Yamagush 和 Mian,1991)。这一差异非常重要,因为曾经发现烧结非常依赖于气孔形貌。

2)烧结过程中轴向/径向收缩比是受各向异性影响的。如 5.2.3 节所指出的球形粉料的压制样品的烧结导致轴向收缩比径向收缩小。然而对扁平状(即片状)颗粒(高岭石),径向收缩较小。(表 5-2)。

表 5-2 等轴状和扁平状粉料在烧结过程中的轴向和径向收缩。扁平状颗粒:高岭石,素坯密度 0.58,烧结温度 1300℃2h;等轴状粉料:ZrO_2 加 3%Y_2O_3,素坯密度 51%,烧结温度 1500℃2h

	轴向收缩(%)	径向收缩(%)
等轴(ZrO_2)	16.6	19.5
片状(高岭石)	21.5	15.4

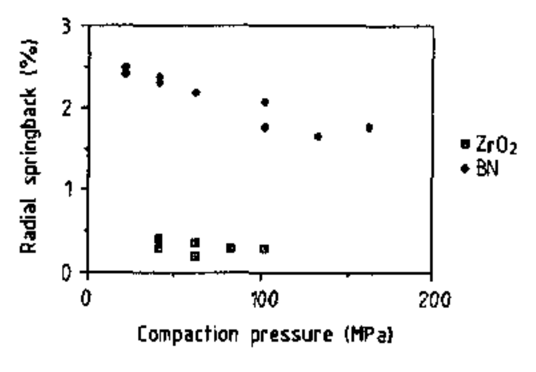


图 5-13 BN(片状颗粒)和 ZrO_2(粗糙球形)粉料受压后的弹性后效

这表明颗粒堆垛的各向异性包含两种因素(也就是颗粒的各向异性和接触点)对烧结有相反的作用。

3)加压后扁平状粉料彼此间易滑移,导致脱模时产生明显的回弹(图 5-13)。

5.3.3.2 粗糙与光滑的颗粒

就我们所知,这方面的结果在实验上很难确定,因为很难合成只有粗糙度不同其它性能完全一致的两种粉料。但是可以理论预测表面粗糙度对相互作用力(粘结和摩擦)的影响。我们认为 Adams 等(1987)和 Russ 等(1991)的文章最有价值。

对粘结性的影响

可以预测较粗糙的颗粒比光滑的颗粒粘结性要低,这是因为范德瓦尔斯力随表面的曲率半径即粗糙度而增加。Tabor(1987)对该问题进行了描述。但是粗糙颗粒可以通过机

械连锁作用来提高粘结性(Thompson,1981b;Bortzmeyer,1992a)。这两种现象的相互联系和比较是很难预测,而且很可能和颗粒的硬度有关(Tabor,1987)。

· p. 141 ·

对摩擦力的影响

由于粗糙度的不同,粗糙颗粒将遵守 Coulomb 定律($\tau=\mu\sigma$),而光滑球形颗粒却较为复杂(Adams,1987)。光滑颗粒彼此间以及与模壁间较易滑动导致大的应力比和低的壁摩擦系数。因此 $\mu\kappa$ 值的最终结果很难预测($\mu\kappa$ 对密度变化的预测非常重要)。再一次说明必需进行实验。我们的实验结果表明(Bortzmeyer,1990),粗糙颗粒比光滑颗粒更易成型。这是因为存在高的抗拉强度和低的 $\mu\kappa$ 值。这种特性也依赖于颗粒的硬度(Ross,1991)。

5.3.4 颗粒硬度

一些研究成果描述这一参数对压制行为不同方面的影响(主要集中在制药方面)。这是因为颗粒变形对致密化有重要作用。颗粒硬度最重要的作用似乎是对应力比和模壁摩擦系数的影响。粉料越软应力比和模壁摩擦系数越大(Carless 和 Leigh,1974;Tan 和 Newton,1990;Strijbos,1977)。可以预测软的颗粒使密度/压力曲线变得更陡峭。然而,由于其它因素(初始密度等)的影响使其不太明显。

已经证明在压制过程中同时进行着颗粒的压碎和再结块,这将导致素坯的比表面积先增加然后下降(Stornley-Wood 和 Sarrafi,1988)。该现象很可能随颗粒硬度的增加而减弱。

5.3.5 团聚体

在粉体工艺中团聚体(如合成和煅烧所产生)的作用非常重要,因为它们对烧结密度和强度有害。因此有必要广泛的研究其对压力/密度关系的影响。

5.3.5.1 密度-压力关系

由于团聚体比原始粉料颗粒大面且更致密因此通常更易自由流动,从而增加了坯体的密度。如图 5-14 所示(Ciftcioglu 等人 1987)聚集体越致密素坯密度越高。

5.3.5.2 显微结构

由于原始团聚体的残留使团聚粉体压坯的气孔尺寸呈双峰分布。团聚体内的气孔在烧结过程不易收缩,导致较低的烧结密度(图 5-14)。因此团聚体的密度越高烧结样品的密度越低。所以高的素坯密度不一定导致高的烧结密度,这是由于致密的团聚体造成的。下一节将阐述喷雾干燥粉体的影响。该问题将被进一步讨论,其中包括团聚体硬度的测量。

5.3.5.3 其它参数

就我们所知,团聚体对应力比、摩擦行为和抗拉强度的影响还不清楚。

· p. 142 ·

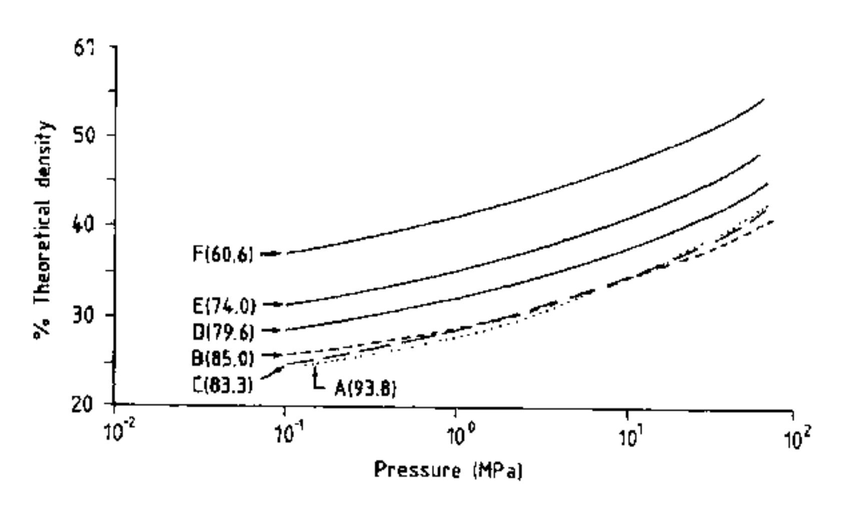


图 5-14 A 到 F 粉(即从疏松和柔软到坚硬和粗糙的团聚体)压力-坯体密度的关系曲线,括号内的数据在 70MPa 等静压后 1400℃2h 空气中烧结后的烧结密度
[Ciftcioglu 等,1987;© The Am. Ceram Soc. ,Reproduced by Permission]

5.3.6 不同粉料的混合

两种不同粉料混合后将发生什么变化还没有统一的答案。下面两个例子有助于该问题阐述:

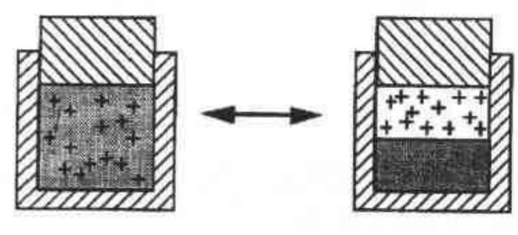


图 5-15 A,B 两种粉料混合的行为(有时)可以看作一种粉在另一种粉上面来计算

1)考虑到素坯密度/压力关系,Gonthier(1984)认为可以用两种粉料分别致密化来计算在一定压力条件下的密度(图 5-15)。这表明一种粉料与另一种粉料无关。当两种不同粉料的平均直径相差不多的条件下该论点正确。

2)对两种金属粉(铝粉和钢粉)Longe 等(1991)认为根据钢粉所占的比例不同,钢粉在铝粉堆垛中的掺杂将出现两种不同形式的特性。由于钢粉附近的邻近效应,如果是低比率的钢粉颗粒将改变铝粉的堆积。这种条件下,由于几何因素(排除钢粉所占的体积)铝粉的基体密度是比较低。

另一方面,如果是大量球形的钢粉与铝粉混合(即超过渗漏的临界值),这些球体的刚性网络能够抵抗压力。因此对一定外加压力,铝粉的基体密度下降。这种效应是纯机械的。在压制过程中,球形钢粉网络承受了相当一部分负载,因此降低了铝粉料的有效压力。

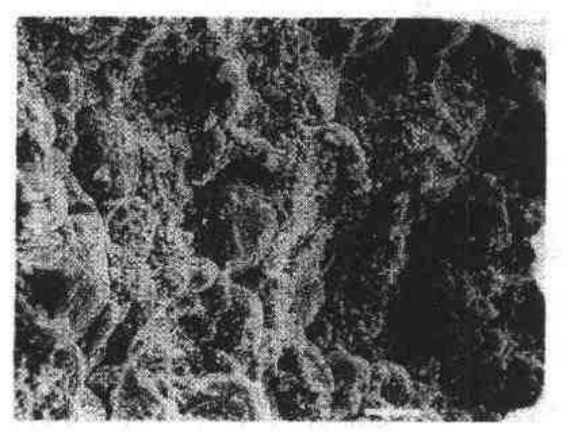


图 5-16 喷雾干燥氧化锆粉(5%PVA,2%PEG)压坯(10MPa)的断裂形貌。团粒的组织缺陷清晰可见

5.3.7 结论

以上简短的论述表明颗粒尺寸对压制行为的影响是大家熟知的。显然粉料越细工艺过程越难，这是由于密度效应（初始密度低）、模壁效应（高的摩擦力和高的应力比）和卸载后产生的张应力（应力不均匀、被包裹的空气）所引起的。

还描述了其它参数（团聚体，断口形貌，粗糙度及硬度）对某些力学行为中一些方面的影响。然而，至今仍缺乏对总的力学行为的影响有一个完整的描述。

5.4 造粒（团聚）粉料

由于存在颗粒粘附力/重量比高，原始粉料的工艺过程很难操作，这是由于颗粒不能自由流动而且也不能快速添满模具。为克服这个问题用于压坯的陶瓷粉料常通过喷雾干燥造粒，造粒尺寸在 40—200μm 之间。

• p. 143 •

这种方法有严重的缺陷：若团粒太硬，压坯压力可能不能压碎它们；素坯显微结构将显示出团粒组织缺陷（即大的团粒内气孔），很明显它对烧结密度非常有害。这正是几种测量团粒强度的方法发展起来的原因。我们首先简略回顾一下这些方法，然后讨论对粉料工艺的影响。很明显团粒强度依赖三个因素：粘结剂强度、粘结剂/颗粒间的相互作用和团粒结构。首先讨论团粒结构（未加粘结剂）对压制行为的影响。

5.4.1 团粒强度

如前所述（Sect，5.2.1）可以用转折点压力来估计团粒强度。正如 Brewer 等（1981）和 Dynys 及 Halloran（1983）等指出的那样团聚体粉料的转折点不容易看清。

另外可以通过在料浆中经受逐渐增加的超声振荡下获得的平均尺寸来确定团聚体或聚集体的强度。Ciftcioglu 等（1987）认为超声波功率和压实压力之间可以找到等效值。因此他们发现可以用超声实验来获得聚集体强度与压制及烧结行为的相互关系。然而还不清楚压制行为是否总是与超声测量的结果一致；压制包含团粒的压碎而超声则包含团粒的相互流动。

• p. 144 •

利用转折点压力和超声阻抗都不是直接的方法。一个更直接的方法是直接测量一个团粒在两平面间被压碎时的强度。这需要小的载荷（10g）而且确定小的位移（10μm）。尽管这很困难但也不是完全不可能。这种装置曾在文献中（Kuno 及 Okada，1982；Coupelle，1991）谈到过，甚至有商品出售。主要问题是团粒的取样问题，对粘土团粒（1mm 直径）实验很容易，但对 50μm 团粒却很困难操作。图 5-17 给出了该设备的示意图。

团粒的荷载/位移曲线可以用弹 塑性理论解释，该理论给出了一个幂函数曲线（$F=\delta^n$），其中位移 n 在 1.5（弹性行为）和 1（塑性行为）之间。许多作者描述了该曲线（Oberacker 等 1988）。Oberacker 及其合作者通过强度/半径关系从 R^2 定律（依赖于体积的强度）到 R^1 定律（与表面有关的强度）能够检测到在较大团粒的周围有一层硬壳。然而压制行为和团粒实验的相互关系没有进行广泛的研究。Baumard 的模型可能是团粒强度（由一强度测

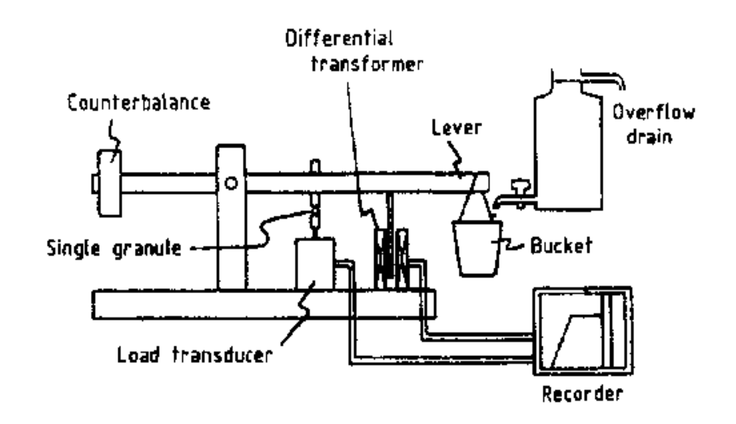


图 5-17　测量单一团粒强度和线收缩的设备示意图

定仪测出)和压制行为相互关系的最令人感兴趣的模型(Baumard,1992)。

——由于团粒的纯塑性行为,作用力和接触面积之间关系用一个常数来表征:$F=KA$,该常数可以用单一团粒实验来确定。

——在堆垛中载荷(P)和颗粒间力(F)之间有一个关系(该定律可以理论推导,见Mehrabadi 和 Nematnasser,1982,Kanatani,1981)

$$F=\pi\frac{D^2P}{z\varepsilon} \tag{5-5}$$

式中,ε是气孔率,D是直径,z是配位数。

——气孔率和配位数的关系以及气孔率和接触面积的关系可以通过几何模型确定

$$A=\frac{\pi D^2(\varepsilon-\varepsilon_0)}{12(1-\varepsilon_0)} \tag{5-6}$$

式中,$Z=12\varepsilon$,ε_0是初始气孔率

该式与$F/A=\kappa$联立可以得到

$$P=\kappa\frac{\varepsilon^2(\varepsilon-\varepsilon_0)}{(1-\varepsilon_0)} \tag{5-7}$$

· p. 145 ·

因此单一团粒实验(给出κ值)足以预测压制行为。只要团粒不过分损伤即素坯密度低于初始团粒密度,该模型是可靠的。图 5-18 显示出理论预测是非常正确的。

5.4.2　团粒参数对压制行为的影响

关于团粒参数(尺寸、密度、显微结构)对压力/密度关系的影响有许多研究结果,特别是对素坯显微结构的影响。首先讨论这方面,尽管这些参数对应力比或对模壁摩擦系数的影响尚不清楚,但可以认为它与粘结剂的影响相比,其影响很小,后面将讨论这些内容。

5.4.2.1　团粒尺寸

足够大的团粒(大约 50μm)由于可以自由流动,可以看作无粘性的球体。因此可以用经典的堆积模型,预测对于单一尺寸自由流动团粒整体的堆积,其相对密度大约是 0.6 而且与尺寸无关,因此团粒尺寸对坯体密度的影响很小。尺寸分布的影响可以和 5.3.2 节的

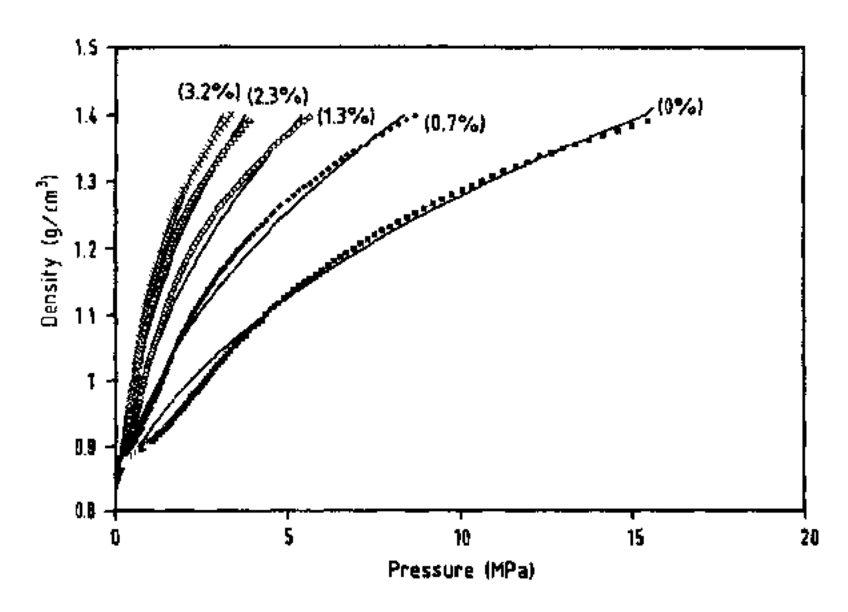


图 5-18 压力-密度关系：理论(实线,Baumard 模型)和实验(点)值的对比。括号内的数据是残余湿度(Courtesy of M. Baumard)

描述一样用相应的模型来描述，但与团粒密度的影响相比其作用要小(见 5.4.2.2 节)。

然而团粒尺寸对显微结构的影响可能非常重要，因为大的团粒导致大的颗粒间气孔，而这些宏观气孔作为限制强度的缺陷对素坯强度有影响。烧结可以或多或少减小团粒尺寸的影响。例如有报道烧结试样的强度和韦伯模数(见 11 卷 10 章，10.5.4.1 节)与团粒尺寸的关系不大(图 5-19，Mosser 等，1992)。另外，如图 5-20 所示，团粒尺寸不影响素坯密度/烧结密度的关系。

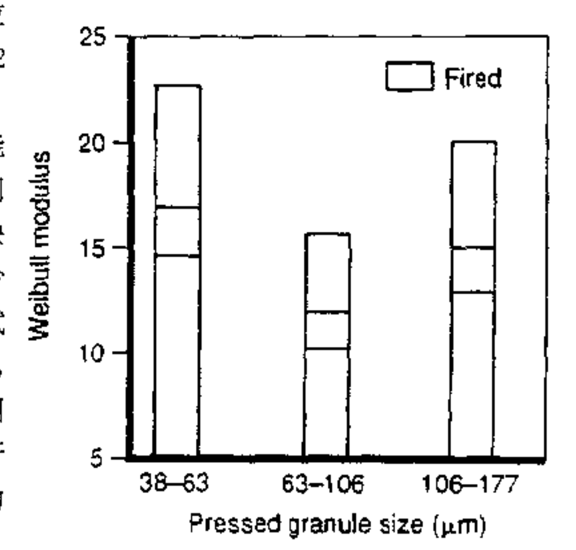


图 5-19 不同尺寸团粒压坯烧结后的韦伯模数。各条上端是素坯的韦伯模数，下面是烧结样的韦伯模数。因此烧结样品的韦伯模数随团粒尺寸增加分别为 17，12，15(© The American Ceramic Society；Reproduced by Permission)

5.4.2.2 团粒密度

· p. 146 ·

由于团粒堆积体的相对密度近似为一常数，因此素坯的相对密度主要依赖于团粒密度，团粒越致密，导致堆积越致密，而且常常导致致密的素坯(图 5-21)。然而，团粒越致密坯体的强度越高而且不易变形。图 5-21 是致密和松散团粒的密度/压力关系的对比结果。由致密团粒制成的坯体比由松散团粒制成的坯体更致密，但其密度都比初始团粒密度低，这表明大的团粒的内气孔可能没有破坏。但是由松散团粒制成的坯体比初始团粒致密表明团粒已被破坏。因此高的团粒密度有利于高的坯体密度，但不利于显微结构和烧结

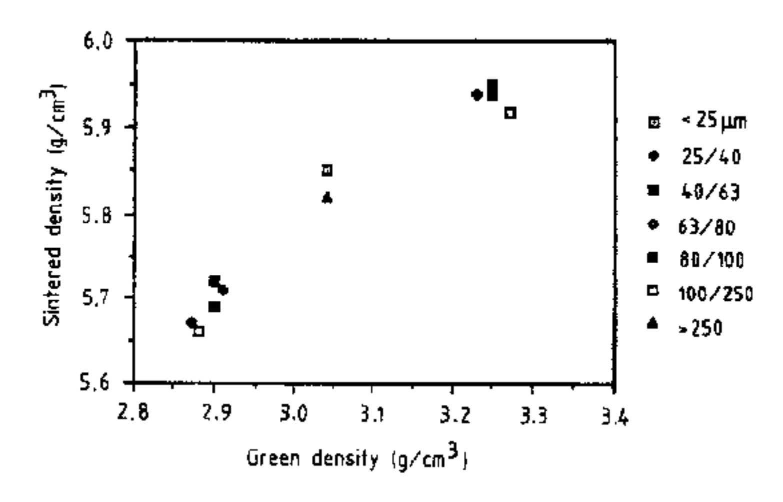


图 5-20 不同尺寸团粒的素坯密度和烧结密度的关系

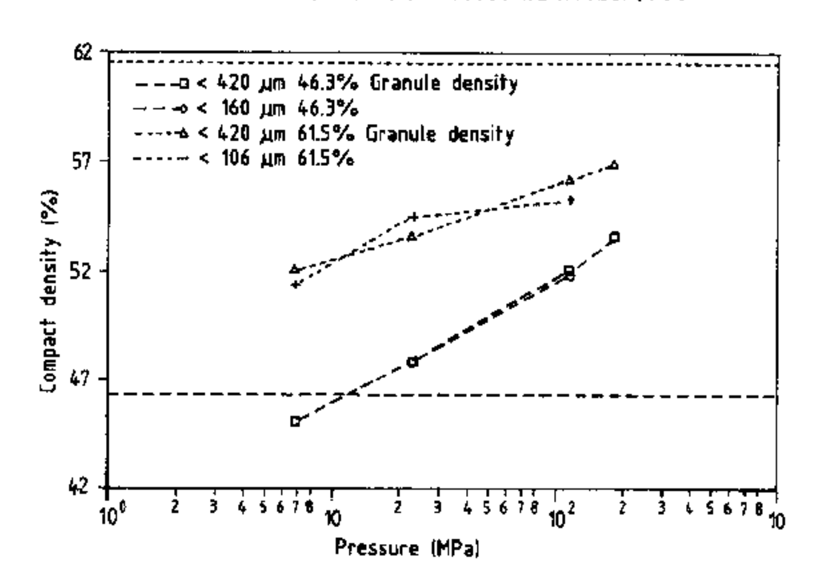


图 5-21 用两种不同密度团粒制成的粉料，坯体密度和压力曲线(Zbeng 和 Reed，1988)

密度，这已经在"团聚体"一节中提到过。

5.4.2.3 团粒结构

在喷雾干燥器中，微粒干燥期间，水由内部扩散到表面蒸发。不被颗粒吸收的水溶性粘结剂随着水一起迁移，可能在颗粒表面形成坚硬的外壳，这对素坯显微结构和素坯密度都是有害的(Masters，1979)。如 5.4.1 节所述这一坚硬的外壳可以通过单个团粒强度的测量来检验(Oberacker 等，1988)。已证实这一问题可以用一种高分子乳胶(如橡胶)来代替水溶性高分子材料来解决(Nybery 等，1988)。

• p. 147 •

5.4.3 粘结剂的影响

粘结剂的选择由许多因素决定，如压制行为、热解行为以及费用。本节只涉及压制行

为。这种影响常用压力/密度关系来描述，而有时需测量坯体强度和径向压力系数。应该注意的是压力/密度关系不仅取决于粘结剂的性能而且还取决于团粒密度。该密度不仅依赖于粘结体系而且与喷雾干燥器的几何尺寸有关；很遗憾，这很难确定。事实上，应该在相同团粒密度的条件下进行粘结剂的对比，很明显这非常难实现。

一种粘结剂体系常包含多种成分，每种成分各自有确定的作用：粘结剂（如 PVA）、塑性剂（如 PEG）和润滑剂（如硬脂酸）。有一些成分本身对压制行为没有作用，仅为工艺服务（如去泡剂）。

粘结剂可以提高粘结性，这是因为大分子可以同时吸附在不同的颗粒上，干燥后形成绞缠的分子网络（由于分子间的绞缠断裂能随分子量的增加而增加）。塑性剂由于其分子阻止粘结剂官能团的联结而降低粘结剂的刚度（水提供了 PVA 的 OH 官能团之间的柔度）。润滑剂因为分子间的低粘结能从而降低了摩擦系数（如硬脂酸带有一些 CH_2 官能团）。

在这样的浆料中精确评估各种成分的影响非常困难。而且它们之间的相互作用也很不清楚。因此基础研究主要集中在只有一到两种成分的简单体系，主要目的探测某一固定参数（T_g，M_w）或固定官能团的影响。

• p. 148 •

5.4.3.1 粉料加粘结剂的粘结性

在粉料/粘结剂体系中粘结剂的最重要的性能之一是其粘结性。因为它将影响整个力学行为，因此有必要回顾该方面的一些成果。

粉料＋粘结剂的粘结性不仅取决于粘结剂的强度而且还取决于粘结剂/颗粒的附着力。前者取决于包括粘结剂的分子量等几个因素。后者取决于粘结剂的化学性能（颗粒/聚合物的粘结行为和吸附行为的主要影响因素大致相同）。两者可能相互无关。因此粘结剂强度的增加可以由降低颗粒/粘结剂体系的附着力来平衡，最终使粉料的粘结性降低。其它因素也可能影响粉料的粘结性。Frish 和 Thiele（1987，图 5-22）描述了粉料分别与琥珀酸或雷酸混合的情况。这两种有机酸（都有 4 个碳）每个分子端部有一个羧基，但其中一种情况分子是刚性的，因为中间碳原子的双键阻止了自由转动。在这种情况下由于促进了颗粒间的架桥粉料的粘结性较好。而另一种情况两个极性官能团可以吸附在同一单颗粒上。这表明许多因素可以影响粉料的粘结性，每一种情况都需要仔细检查。

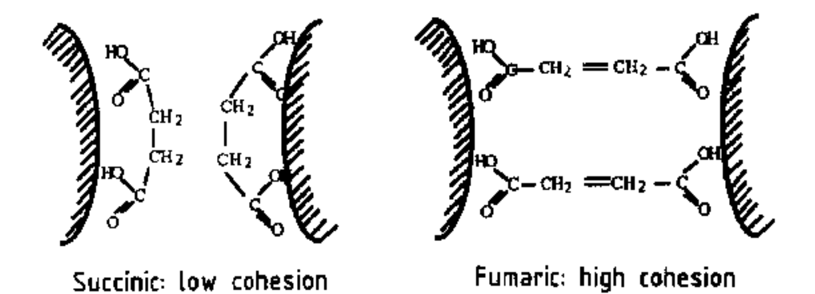


图 5-22　琥珀酸和雷酸对陶瓷颗粒的吸附（Frisch and Thiele，1987）

5.4.3.2 分子量的影响

对坯体强度的影响

对聚合物来说，聚合物强度与分子缠结有相当大的关系(见经典的粘结模型)。因此分子量(M_w)的增加可以提高聚合物的强度。它还可以增加颗粒/粘结剂的粘结性，所以 M_w 的增加提高了粘结剂＋粉料的粘结性。

对压力-密度关系和显微结构的影响

较高的强度当然会阻止团粒的破坏，这将产生两个后果。首先，坯体显微结构将包含更多的颗粒间宏观气孔。其次，密度-压力关系曲线会有更高的转折点压力。换一句话说向较低密度方向移动。这两种结果对烧结密度都有害。

对模壁摩擦系数和应力比的影响

• p.149 •

Briscoe 和 Evans(1991)指出高的分子量增加了模壁摩擦。这可能导致模壁和颗粒的粘结性的提高。这些作者还指出 M_w 越大，应力比越小。另外，有关粘结性还有如下结果：M_w 越高，颗粒间粘结性越好，颗粒不易流动和重新排列，因此降低了传给模壁的压力。

密度变化的重要因素是 $\mu\kappa$ 乘积，因为 μ 随 M_w 增加，κ 随 M_W 下降，所以分子量对密度变化的综合影响不明显。然而低的分子量可能有利，因为高的应力比保证更好地填充模具各部分。

这就是为什么大多数工业粘结剂体系含有多种不同分子量的聚合物的原因：小的 M_w 保证流动性，高的 M_w 增加坯体强度。

5.4.3.3 玻璃转变温度的影响

T_g 是玻璃转变温度即区分粘结剂的延性和脆性行为的温度。T_g 的影响被广泛地关注，因为塑性剂的主要作用是降低了粘结剂的 T_g。

如果加压温度低于 T_g，粘结剂呈晶粒状且表现为脆性。反之高于 T_g，粘结剂是不定形和柔软的，这后一种情况下团粒柔软而且颗粒能够更自由地流动。因此 T_g 的影响和 M_w 的影响一样；T_g 值越高，粘结剂越硬，坯体密度越低等等。如果团粒密度固定，粘结剂越硬坯体密度越低。假如柔软性来自低团粒密度，则团粒越软坯体密度越低。因此这些团聚体参数(至少说强度和密度)对压坯密度有不同的影响作用。

下面的例子给出水对 PVA/PEG 粘结剂的影响。PEG 或水对 PVA(聚乙烯醇)都是一种好的塑性剂；文献对该体系进行了广泛的描述(RH 值或 PEG 含量越高，T_g 越低；Brewer 等 1981；Nies 和 Messing，1984)。如上所述，T_g 下降转折点压力降低，坯体密度提高(图 5-23)。

这些作者还指出 T_g 值越低，相同密度条件下强度越低。然而由于给定压力条件下密度增加，对于小的 T_g 值，强度/压力关系可能变得重要起来(Nies 和 Messing，1984)。如果 T_g 值小，由于低的强度很可能使壁摩擦系数降低，应力比升高。然而就我们所知还没有这

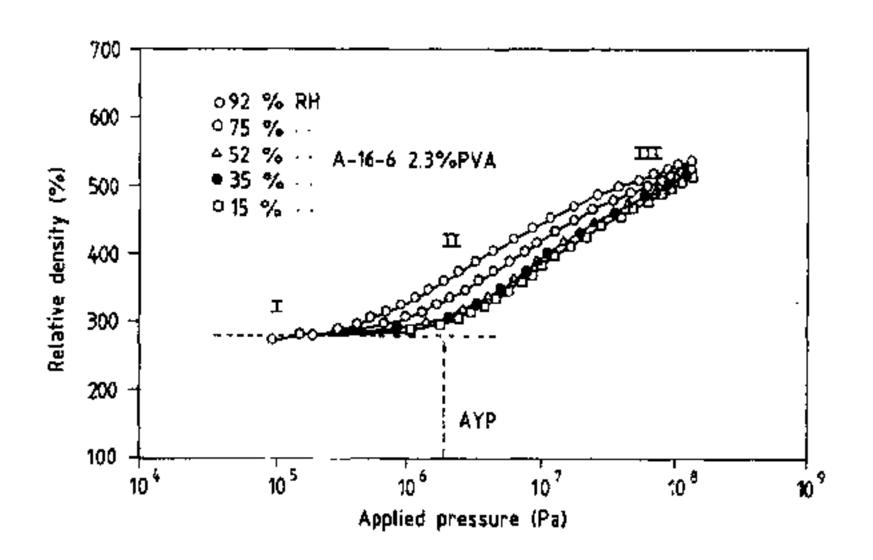


图 5-23 A-16-6(铝)样品的压制曲线图。图中显示随湿度增加转变点升高(Di Millia and Reed,1983,©The American Ceramic Society;reproduced by permission)

些结果的报道。

我们的结论与 M_w 规律相同:低的 T_g 尽管会降低坯体强度,但有利于压制成型。

5.4.3.4 胶乳

水溶性的粘结剂如 PVA 或 PEG 对团粒结构可能是有害的。因为它们可以随着水蒸发而流动到团粒表面,形成坚硬的聚合物外壳。胶乳(如高分子乳液)可以避免这个问题,因为颗粒的尺寸相对较大。

· p. 150 ·

Nyberg 等(1988)和 Gura 等(1987)给出了用乳液作粘结剂的实验,的确,团粒结构有所改善(无团粒间气孔)。然而直接比较很困难,因为最好的高分子在水溶性粘结剂应用中不一定是最好的。

5.5 结　论

陶瓷学家通常在把他们的研究集中在压力/密度关系上。因此大多数粉料参数对该关系的影响比较清楚。另外在这些参数中,颗粒平均尺寸最易改变,它对压力比和壁摩擦系数的影响最清楚。然而对其它参数还缺乏对整体力学行为的全面知识。因为这需要对压制行为有一个更好的预见,将来这方面的研究会有很大发展。

5.6 参 考 文 献

Adams, M. J., Briscoe, B. J., Pope, L. (1987), in: *Tribology in Particulate Technology*: Briscoe, B. J., Adams, M. J. (Eds.). Bristol: Adam Hilger, pp. 8–12.

Adams, M. J., Williams, D., Williams, J. G. (1989) *J. Mater. Sci. 24*, 1772–1776.

Al-Jewaree, H. A. M., Chandler, H. W. (1990), *Br. Ceram. Trans. J. 89*, 207–210.

Ammi, M., Bideau, D., Troadec, J. P. (1987), *J. Phys. D: Appl. Phys. 20*, 424–428.

Baumard, J. F., Coupelle, P., Destermes, J. (1992), in: *Journées Annuelles du GFC*, Paris, 12–13 February, 1992. *Abstracts*: Paris: Groupe Français de la Céramique, pp. 408–412.

Beddow, J. K., Philip, G. C., Vetter, A. F., Nasta, M. D. (1977), *Powder Technol. 18*, 19–25.

Bortzmeyer, D. (1990), Dissertation, Ecole des Mines de Paris, France.

Bortzmeyer, D. (1992a), *J. Mater. Sci. 27*, 3305–3308.

Bortzmeyer, D. (1992b), *Powder Technol. 70*, 131–139.

Bortzmeyer, D., Abouaf, M. (1989), in: *Proc. 1st Int. Conf. on Micromechanics of Granular Media*, Clermont-Ferrand, France, 4–8 Sept., 1989: Biarez, J., Gourvès, R. (Eds.). Rotterdam: Balkema, pp. 279–286.

Bortzmeyer, D., Langguth, G., Orange, G. (1993), *J. Europ. Ceram. Soc. 11*, 9–16.

Brewer, J. A., Moore, R. H., Reed, J. S. (1981), *Am. Ceram. Soc. Bull. 60*, (2), 212.

Briscoe, B. J., Evans, P. D. (1991), *Powder Technol. 65*, 7–20.

Brown, S. B., Weber, G. G. A. (1988), *Mod. Devel. Powder Metall. 18*, 465–476.

Carless, J. E., Leigh, S. (1974), *J. Pharm. Pharmacol. 26*, 289–297.

Carless, J. E., Sheak, A. (1976), *J. Pharm. Pharmacol. 28*, 17–22.

Chandler, H. W. (1985), *J. Mech. Phys. Solids 33*, (3), 215–226.

Chandler, H. W. (1990), *Int. J. Eng. Sci. 28*, (8), 719–734.

Ciftcioglu, M., Akinc, M., Burkhart, L. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, (11), C329–C334.

Coupelle, P., Destermes, J., Miglioretti, F., Baumard, J. F. (1991), *Ind. Céram. (Paris) 861*, 408–412.

Di Milia, R. A., Reed, J. S. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66*, (9), 667–672.

Dynys, F. W., Halloran, J. W. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66*, (9), 655–659.

Frisch, B., Thiele, W. R. (1987), *J. Adhesion 22*, 81–95.

Gonthier, Y. (1984), Dissertation, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, France.

Groot Zevert, W. F. M., Winnubst, A. J. A., Theunissen, G. S. A. M., Burggraaf, A. J. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 3449–3455.

Gudehus, G. (1977), *Finite Elements in Geomechanics*. New York: Wiley.

Gurak, N. R., Josty, P. L., Thompson, R. J. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 1495–1497.

Hahn. C. (1986), *J. de Phys. C1, 2*, (47), C1.91–C1.96.

Harvey, J. W., Johnson, D. W. (1980), *Am. Ceram. Soc. Bull. 59*, (6), 637–645.

Johnson, K. L., Kendall, K., Roberts, A. D. (1971), *Proc. R. Soc. London A 324*, 301–313.

Jullien, R., Meakin, P. (1990), *Nature 344*, 425–427.

Kanatani, K. I. (1981) *Powder Technol. 28*, 167–172.

Kaye, B. H. (1986), *Powder Technol. 46*, 245–254.

Kendall, K. (1986), *Lett. Nature 319*, 203–205.

Kendall, K., MacAlford, N., Birchall, J. D. (1986), *Spec. Ceram. 8*, 255–265.

Krycer, I., Pope, D. G., Hersey, J. A. (1982), *Powder Technol. 33*, 101–111.

Kuhn, L., Mac Meeking, R. M., Lange, F. F. (1989), in: *Proc. 1st Int. Conf. on Micromechanics of Granular Media*, Clermont-Ferrand, France, 4–8 Sept., 1989: Biarez, J., Gourvès, R. (Eds.). Rotterdam: Balkema, pp. 331–338.

Kuno, H., Okada, J. (1982), *Powder Technol. 33*, 73–79.

Lange, F. F., Atteraas, L., Zok, F. (1991), *Acta Metall. Mater. 39*, (2), 209–219.

Leiser, D. B., Whittemore, O. J. (1970), *Am. Ceram. Soc. Bull. 49*, 714–717.

Lukasiewicz, S. J., Reed, J. S. (1978), *Am. Ceram. Soc. Bull. 57*, 798–801.

Masters, K. (1979), *Spray Drying Handbook, 4th ed.* New York: Longman Scientific & Technical.

Mehrabadi, M. M., Nemat-Nasser, S. (1982), *Int. J. Num. Anal. Methods Geomechanics 6*, 95–108.

Mosser, B. D., Reed, J. S., Varner, J. R. (1992), *Am. Ceram. Soc. Bull. 71*, (1), 105–109.

Nies, C. W., Messing, G. L. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 301–304.

Niesz, D. F., Bennett, R. B., Snyder, M. J. (1972), *Am. Ceram. Soc. Bull. 51*, 677–680.

Nyberg, B., Carlstrom, E., Persson, M., Carlsson, R. (1988), in: *Proc. 2nd Int. Conf. on Ceramic Powder Processing Science*, Oct. 12–14, 1988, Berchtesgaden (Germany). Abstract.

Oberacker, R., Ottenstein, A., Thümmler, F. (1988), in: *Proc. 2nd Int. Conf. on Ceramic Powder Processing Science*, Oct. 12–14, 1988, Berchtesgaden (Germany). Abstract.

Oda, M. (1979), in: *Proc. US/Japan Seminar on Continuum Mechanics and Statistical Approaches in the Mechanics of Granular Materials* (Sendai, Japan, 5–9 June, 1978): Cowin, S. C., Satake, M. (Eds.). Tokyo: Gakujutsu Bunken Fukyu-Kai, pp. 7–26.

Oda, M., Konishi, J. (1974), *Soils Foundation 14*, (4), 25–38.

Oger, L., Troadec, J. P., Bideau, D., Dodds, J. A., Powell, M. J. (1986), *Powder Technol. 46*, 121–131.

Onoda, J. (1976), *J. Am. Ceram. Soc. 59*, 236–239.

Ouchiyama, N., Tanaka, T. (1984), *Ind. Eng. Chem.*

Fundam. *23*, 490–493.
Ross, J. D. J., Pollock, H. M., Guo, Q. (1991), *Powder Technol.* *65*, 21–35.
Schubert, H. (1975), *Powder Technol.* *11*, 107–119.
Stanley-Wood, N., Sarrafi, M. (1988), *Part. Part. Syst. Charact.* *5*, 186–192.
Strijbos, S. (1977), *Powder Technol.* *18*, 209–214.
Strijbos, S., Rankin, P. J., Klein Wassink, R. J., Bannink, J., Oudemans, G. J. (1977), *Powder Technol.* *18*, 187–200.
Suzuki, M., Oshima, T. (1983), *Powder Technol.* *36*, 181–188.
Tabor, D. (1987), in: *Tribology in Particulate Technology*: Briscoe, B. J., Adams, M. J. (Eds.). Bristol: Adam Hilger, pp. 206–219.
Tan, S. B., Newton, J. M. (1990), *Int. J. Pharmaceutics* *64*, 227–234.
Thomas, G., Missiaen, J. M., Rouillé, L. (1989), in: *Proc. 1st Int. Conf. on Micromechanics of Granular Media*, Clermont-Ferrand, France 4–8 Sept., 1989; Biarez, J., Gourvès, R. (Eds.). Rotterdam: Balkema, pp. 99–104.
Thompson, R. A. (1981 a), *Am. Ceram. Soc. Bull.* *60*, 244–247.
Thompson, R. A. (1981 b), *Am. Ceram. Soc. Bul..* *60*, 248–251.
Touati, A. (1982), Dissertation, Ecole des Ponts et Chaussées, Paris, France.
Yamaguchi, T., Kosha, H. (1981), *J. Am. Ceram. Soc.* *64*, (5) C.84–C.85.
Yamagushi, T., Mian, G. (1991), *J. Am. Ceram. Soc.* *74*, 1955–1958.
Yen, K. Z. Y., Chaki, T. K. (1992), *J. Appl. Phys.* *71*, 3164–3173.
Yu, A. B., Standish, N. (1988), *Powder Technol.* *55*, 171–186.
Zheng, J., Reed, J. S. (1988), *J. Am. Ceram. Soc.* *71*, (11), C.456–C.458.

一般阅读资料

Capus, J. M., German, R. M. (Eds.) (1992), *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials.* Princeton: APMI.
de With, G., Terpstra, R. A., Metselaar, R. (Eds.) (1989), *Processing of Ceramics.* London: Elsevier.
Thornton, C. (Ed.) (1993), *Powders and Grains 93*, Rotterdam: Balkema.

6 注浆成型和压滤成型

Robert Fries and Brian Rand
School of Materials, The University of Leeds, Leeds, U. K.
（刘晓林译　王树海　杨金龙校）

目　录

符号与缩语表

A	Hamaker 常数
a	颗粒半径
A_F	过滤层/坯体的横截面积
a_{max}	尺寸分布中的最大颗粒半径
a_{min}	尺寸分布中的最小颗粒半径
C_{FP}	絮凝结构指数
D	颗粒间距
$F(a)$	半径小于 a 的颗粒的累积体积分数
F_A	范德瓦尔斯力
G'	储存模量
G''	损耗模量
G^*	复切变模量
j	复数：$\sqrt{-1}$
k	玻尔兹曼常量
K	液压力曲度(hydraulic tortousity)
L_c	坯体厚度
L_m	模型的浸湿深度
m	韦伯模数
n_0	反离子浓度
ΔP	坯体或过滤层上的压降
P_0	模型干湿界面处的压力
Pe	Peclet 准数
P_I	模型与固化层界面上的流体力学压力
P_T	浆料与固化层界面上的流体力学压力
R_F	过滤层阻力
S_V	单位体积上的表面积
T	绝对温度
t	时间
V	总势能
V_A	吸引势能

V_{max}	抗絮凝的势垒
V_{min}	吸引势能第一最小值
V_R	排斥势能
V_{sec}	吸引势能第二最小值
x	分布模数
z	反离子化合价
Z	成型单位体积坯体时从浆料中排出的滤液体积
Z_{ave}	成型单位体积可压缩坯体时从浆料中排出的滤液的平均体积
α_c	坯体阻力系数
$\alpha_{c(ave)}$	可压缩注件平均比阻
α_m	模型阻力系数
γ	剪切速率
δ	相角
ε	介电常数
ε_c	坯体孔隙率
ε_m	模型孔隙率
ζ	ζ电势
η	悬浮体粘度
η_o	悬浮介质粘度
η_p	塑性粘度
η_r	相对粘度
$[\eta]$	本征粘度
χ^{-1}	德拜长度
μ	换算常数
τ	剪切应力
τ_y	宾汉屈服应力
ϕ	浆料的固相体积分数
ϕ_c	坯体的固相体积分数
$\phi_{c(ave)}$	可压缩坯体的平均固相体积分数
ϕ_{crit}	絮凝浆料中网络形成时的临界固相体积分数
ϕ_{eff}	浆料中静电稳定的软球的有效体积分数
ϕ_F	浆料中絮凝体的体积分数
ϕ_m	最大堆积的固相体积分数
Ψ_0	表面电势
Ψ_δ	Stern 层电势
DLVO	Derjaguin，Landau，Verwey 和 Overbeek
IEP	等电点：ζ 电势为零时的 pH 值
PAA	聚(丙烯酸)
PVA	聚(乙烯醇)
PZC	零电荷点：净电荷为零时的 pH 值

· p. 157 ·

6.1 引　言

大多数陶瓷制品的制造过程是利用烧结技术使已成型的陶瓷颗粒的多孔坯体致密化。烧结过程的进行强烈地受到多孔坯体的组成及结构特征的影响(Lange,1984,1989;Lange 等,1986;Kendall,1988)。在所选的工业制造过程的范围内,压实体或生坯在组成及结构方面应尽可能均匀。当然,这将取决于要制造陶瓷的性质、生产过程的经济性以及产品要求的工程性能。注浆成型和压滤成型都是基于胶体体系的相关的成型方法,在这些方法中,利用脱水来固化浆料中的悬浮颗粒。

注浆成型是一种采用一定形状的多孔模型生产空心制品并广泛用于瓷器工业中的古老的常规技术,而压滤长期以来一直在瓷器工业中用作制备塑性坯料的技术。然而,近年来,利用多孔模型进行的压滤本身已经成为一种成型方法,特别是在粘土基陶瓷的自动化生产中。它提供了获得比注浆成型所得制品更高生坯密度的机会。

注浆成型通常使用较廉价的熟石膏模型,因此,它常被选择用作不能由简单压制或由注射成型制得的复杂形状产品的成型方法,同时,它也可以作为生产小批量产品的方法,因为对于小批量产品来说,承担压制工序所需的金属模型的加工费用是不经济的。然而,胶体体系的应用为先进陶瓷的生产工艺提供了非常有意义的附加优势,在先进陶瓷的生产中,为了消除限制陶瓷制品最终性能的缺陷,生坯结构的均匀性是极其重要的。例如,在工程陶瓷中,可能会由于颗粒的不均匀固化而产生限制强度的裂纹,因为局部密度变动会导致不均匀烧结致密化过程,从而使最终的产品中产生大的孔隙(Lange,1989)。图 6-1 示出由不同技术固化的烧结 Si_3N_4 陶瓷强度变化的韦伯曲线(Pasto 等,1984)。显然,注浆成型得到高的韦伯模数值,即强度变化的低分散性,这表明裂纹尺寸分布窄.该体系也得到了高的平均强度,表明在采用这种固化技术时,裂纹通常较小。接近于利用热等静压获得的状态。通过压滤可以得到更高的密度,这就使得压滤成为未来的高性能材料工艺过程的一个重要的技术。离心注浆是可用于制备先进陶瓷的另一个脱水技术。控制注浆成型和压滤成型工艺过程的许多因素与离心注浆也是相似的。

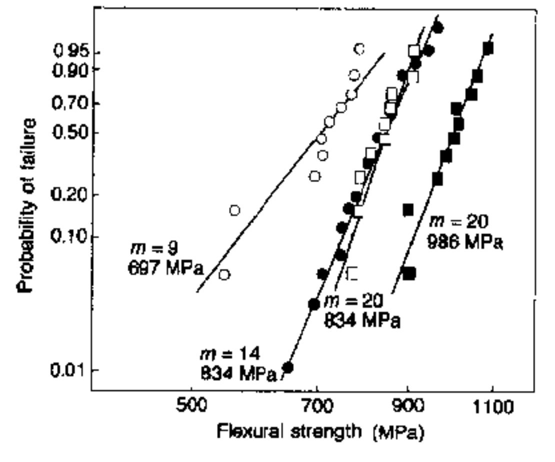


图 6-1　应用不同的固化技术制造的 Si_3N_4 陶瓷的抗弯强度和韦伯模数:(○)等静压成型后烧结,(●)注射成型后烧结,(□)注浆成型后烧结,(■)注射成型后热等静压(Pasto 等,1984)

· p. 158 ·

6.1.1　工艺过程

在压滤成型过程中,对浆料施加压力使分散有颗粒的液体介质通过多孔过滤体去除,形成一个具有过滤体表面形状的滤饼。注浆成型是这一过程的改进,通过模型的毛细管作用从浆料中吸出分散介质使其进入一定形状的多孔模型中。压力注浆成型是注

浆成型的发展，它除了来自模型本身的毛细管吸引力外，还对浆料施加压力以加速成型过程。

注浆成型是这些用于最终成型操作的技术中应用最广泛的成型技术。它有两种改进形式，即空心注浆和实心注浆，前者更为常用。在空心注浆过程中，模型中充满浆料，如图6-2所示。在吸出液体介质的同时，生坯厚度随时间的延长而逐渐增加，直到要求的厚度。然后翻转模型，排出浆料，并且使其部分干燥。在干燥的起始阶段，更多的流体被吸进模型，生坯表面的蒸发导致进一步的固化，理想的是这种蒸发导致生坯收缩并且与模型脱离。然后可以使生坯完全干燥并进行烧结。对复杂形状而言，模型通常由许多连结在一起的部分组成，可以拆开这些部分取出坯体。

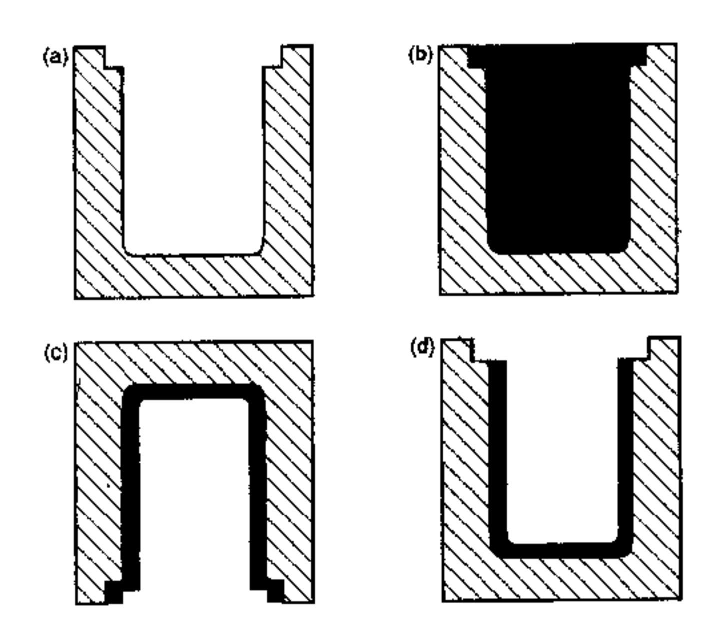


图6-2 空心注浆：多孔模型(a)充满了陶瓷浆料(b)；注浆之后倒掉多余的浆料留下塑性坯体(c)可以修坯(d)(根据Reed，1988)

实心注浆不同于空心注浆，它是在吸出分散介质的同时，使浆料连续地流入模型的相应部分，直到生坯充满模腔。这两种情况对浆料的要求是不同的。

• p. 159 •

6.1.2 技术要求

注浆成型和压滤成型操作的理想的技术要求如下。生坯应该具有：

- 生坯/滤饼内部颗粒的均匀分布，即在与所研究的产品相应尺寸的尺度上，化学组成/矿物组成以及颗粒的尺寸和密度均匀分布；
- 生坯密度尽可能高；
- 容易脱模；
- 在成型状态具有高的强度；
- 良好的表面光洁度；
- 脱模后具有良好的加工性能；

· 干燥和烧结过程中的均匀收缩(最好是收缩小)。

要求浆料为生坯提供这些特性,此外浆料本身还应该具有下列特性:

· 流入并充满模型的所有凹进部分的能力;

· 尽可能高的注浆速率,以利于经济生产。

在生产过程中以可控的方式得到这些特性,需要了解并控制决定浆料性能的因素,以及在形成生坯/滤饼过程中浆料的固化方式。正是由于颗粒尺寸分布的合理选择及颗粒表面化学的合理控制导致这些制造步骤的成功应用。

这两种体系中的结构可用颗粒的空间分布和颗粒间相互关联的性质来表征,它们取决于颗粒尺寸分布、固相体积分数、颗粒形状、颗粒间的相互作用力以及所施加的扰动,如剪切应力、重力场、电场、水力效应、热梯度和布朗效应。

在用于各种不同陶瓷工业的注浆或压滤浆料中,颗粒的尺寸分布和形状变化很大。在所有的注浆浆料中,为了控制流变特性及沉降行为,必须使具有胶体尺寸范围内的颗粒占较大的比例。然而,用于先进陶瓷工艺过程中的粉料一般都在这个尺寸范围内并且有相当窄的尺寸分布,这样可以保证均匀快速的烧结,从而在最终产品中得到均匀的晶粒尺寸。在传统陶瓷领域中,粉料是一种由颗粒尺寸范围从通常具有大的长径比的片状胶体粘土,到尺寸为数十微米的颗粒形式的二氧化硅填料和长石助熔剂组成的混合物。在有些陶瓷配方中可以加入预烧过的多晶物质来控制烧成收缩。这种物质的尺寸也可以在数十微米范围内。

· p. 160 ·

在注坯形成过程中,颗粒的尺寸分布对堆积特性产生强烈的影响,从而将影响生坯的性质。另一主要因素是颗粒间相互作用的性质。这些作用控制着悬浮体中颗粒的絮凝行为,后者对浆料的流动性产生极大的影响。当颗粒间的吸引力占主导地位时形成絮凝物。絮凝物连接在一起形成相互连接的聚集态结构,为了使悬浮体可以流动,必须破坏这些结构。在反絮凝浆料中,颗粒间的排斥力起主要作用。然而,通过控制悬浮体的化学组成可以连续地改变吸引力和排斥力的相对大小,以保证悬浮体具有各种各样的行为和浇注特性。

在上述的工艺要求中,某些工艺要求需要浆料处于絮凝态,其它工艺要求需要浆料处于反絮凝态。通常,必须在这些相反的工艺要求之间找到解决问题的办法,使浆料处于部分反絮凝状态。正是由于浆料和注坯的结构极其重要,因此,有必要了解和控制决定这种结构的因素。

6.2 陶瓷浆料体系的胶态稳定机理

最常见的胶态稳定机理大致可分成两个主要类型:

在极性介质、如水溶液中,颗粒周围的静电现象占主导地位,而在非极性介质中,如大多数有机溶剂中,通常利用位阻效应。通过控制颗粒—溶液界面上的双电层来产生静电排斥,一般通过调整 pH 值或添加可以吸附在颗粒表面上的特性离子来进行这种控制。相反,聚合物稳定作用源于吸附在颗粒表面上的聚合物添加剂之间的相互作用,使相邻颗粒保持在范德瓦尔斯引力不起作用的距离上。

6.2.1 静电稳定作用

静电稳定作用产生于带电颗粒表面周围的双电层之间的相互作用。有关这方面的研究已经有很多评述(如,Hunter,1987;Kruyt,1952)。表面电荷密度和表面电势产生于“电势决定离子”的吸附,在氧化物-水体系中,“电势决定离子”是 H^+ 和 OH^-(见 6.5.1.1 节)。

6.2.1.1 双电层

双电层由内层和外层组成,内层也叫 Stern 层或 Helmholtz 层,其厚度由吸附离子的有效半径决定;外层也叫扩散层,其中的离子根据静电力和热运动的平衡进行分布(图 6-3)。德拜常数 χ 的倒数表示双电层的厚度,

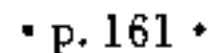
$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi n_0 e^2 z^2}{\varepsilon kT}} \tag{6-1}$$

式中,n_0 和 z 分别是反离子浓度和离子价数,e 是电子的电荷,ε 是双电层的介电常数,k 是玻尔兹曼常量,T 是绝对温度。从这里可以推出,双电层的厚度随电解质浓度和离子价数的增加而减小,即完全由离子强度决定。

6.2.1.2 Zeta 电势

• p. 161 •

Stern 层的静电电势难以测得,但是所谓的 ζ 电势,可通过电动力学测得,ζ 电势也叫滑动面电势,假定位于比 Stern 电势面稍远的位置上(图 6-3),可以用许多技术来测量 ζ 电势(Hunter,1981)。ζ 电势在胶体稳定性方面是一个重要的参数,因为它反映了在极性介质中的特定物质的表面电势的变化和离子在双电层内层的吸附。假设不考虑离子种类,ζ 电势随离子强度的增大而降低(即静电作用决定吸附作用)。



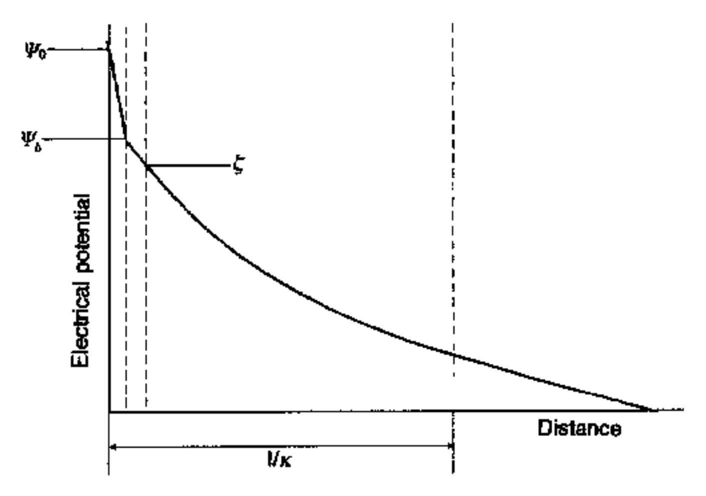


图 6-3 电势随距颗粒表面距离变化的示意图:Ψ_0 是表面电势,Ψ_δ 是 Stern 层处的电势,ζ 是 Zeta 电势,$1/\chi$ 是双电层厚度的度量

6.2.1.3 总势能曲线

浆料的性能由许多种物体的相互作用控制，即颗粒间的作用力由浆料中颗粒间所有相互作用力的总和决定。但是，这方面的理论还只局限在颗粒对之间的作用力总和的计算，对于浓悬浮体的行为来说这只是一种近似。然而，这种有限的方法已经为胶体系统的稳定机理提供了强有力的理解方法。两个颗粒之间的净作用力由两部分确定，也就是双电层的排斥力和范德瓦尔斯引力 F_A，F_A 是作用在任何颗粒之间的引力，对于两球形颗粒可以写成如下形式：

$$F_A = -\frac{Aa}{12D^2} \tag{6-2}$$

可以看出，吸引力大小强烈地依赖于颗粒间的距离 D、Hamaker 常数 A 和颗粒半径 a (Horn，1990)。与扩散力相比，静电力和范德瓦尔斯吸引力均可较大，可以支配胶体分散行为。因此，颗粒间的相互作用力基本上由双电层排斥力的大小和作用范围决定，它可以通过改变溶液的离子强度、组成和 pH 值来调整。这些因素控制 Debye 长度 $1/\chi$ 和 ζ 电势。相反，范德瓦尔斯吸引力对分散介质组成的变化不敏感。图 6-4 表示在恒定的高表面电势时两种不同电解质浓度的典型能量曲线。总势能 V 通过吸引势能 V_A 和双电层排斥势能 V_R 的加和获得。

• p. 162 •

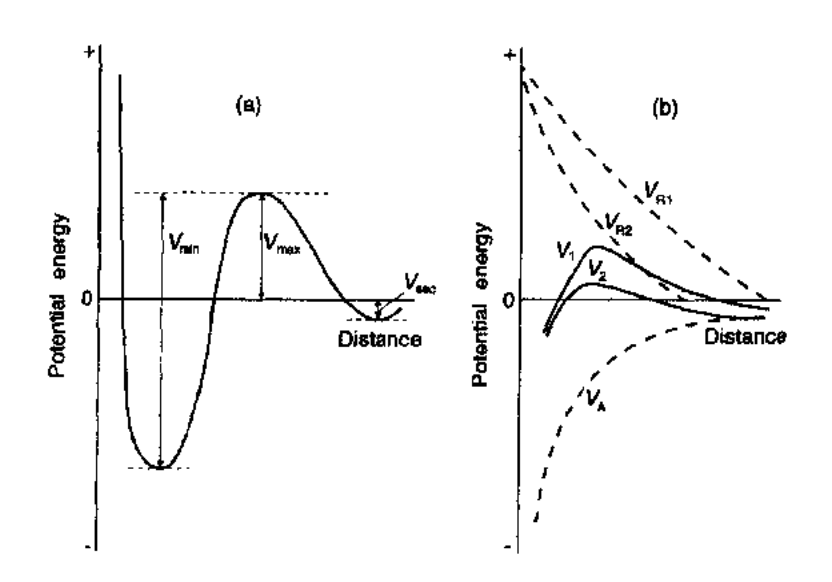


图 6-4 (a)表示第一极小值 V_{min}、抗絮凝的势垒 V_{max} 和第二能量极小值 V_{sec} 的典型势能曲线；(b)由排斥能 V_{R1} 和 V_{R2} 与吸引能 V_A 相加获得的总势能曲线 V_1 和 V_2，图中表示出协同电解质的作用；在高电解质浓度下(曲线 V_2)，V_{max} 变小，产生不稳定的浆料

当表面电势较高，离子强度较低时(高 ζ 电势)，排斥力为主，在势能曲线上有显著的最大值 V_{max}。当该最大值大于约 10—20kT 时，它是阻碍絮凝的有效势垒。但是，随着电解质浓度的增大或表面电势的减小，势垒变得与颗粒的热能相当，这些颗粒越过势垒成为絮凝态的概率更大。在离子强度的阈值，即临界絮凝浓度的情况下，体系“絮凝”，需要很高的能量 V_{min} 使颗粒重新分开。在中等离子强度的情况下，在稍大的颗粒间距处存在较低的第

二最小值 V_{sec}。这个最小值的大小通常只有 1—2kT.所以这些体系形成弱的絮凝,可以容易地通过水力分开。Derjaguin,Landau,Verwey 和 Overbeek 发展了描述胶体稳定性的定量方法,把胶体稳定性作为颗粒间距和电解质浓度的函数。这就是目前广泛评述的所谓 DLVO 理论(例如,Hunter,1987;Russel,1989)。

尤其是在颗粒半径与双电层厚度之比 χa 较小时,双电层的排斥通常成为"软"排斥,因为其大小随颗粒间距而变化。

6.2.1.4 特性吸附

用所谓的"反絮凝剂"来控制陶瓷浆料的性能是实践中常见的。这些反絮凝剂是络离子类物质,如硅酸盐、磷酸盐和聚合电解质。这样的络离子特定地吸附在 Stern 层的内部。特性吸附描述一种特定情况,其吸附不限于静电力,还导致正负离子的不等量吸附。根据优先吸附的反离子或同号离子,在 Stern 层中的电势线性地向更高的或更低的值漂移。最后,这可能导致在 Stern 层内电荷的变号和/或 ζ 电势的增大(图 6-5)。

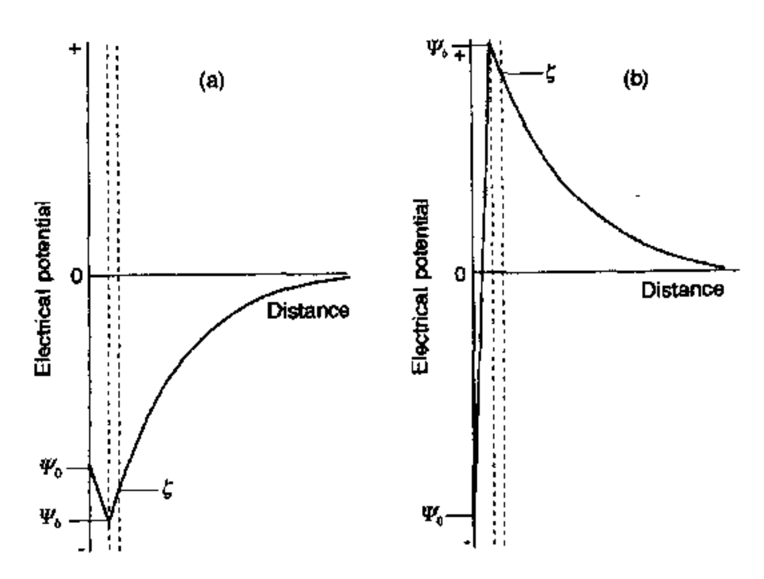


图 6-5 表示特性吸附作用的势能-距离曲线,在带负电的表面特定吸附(a)阴离子,(b)阳离子,Ψ_0 是表面电势,Ψ_δ 是 Stern 层处的电势,ζ 是 Zeta 电势

· p. 163 ·

6.2.2 聚合物稳定作用

水敏感的陶瓷粉末通常用聚合物添加剂分散在有机溶剂中。在流延成型中通常使用有机分散介质(第 7 章)。聚合物对胶体稳定性的作用是复杂的,至今还不完全清楚。对于聚合物稳定作用和胶体絮凝作用原理的详细说明,读者可以参考 Napper(1983)、Hunter(1987)或 Russel 等人(1989)的著作。与注浆成型相关的主要方面是位阻稳定作用和桥联絮凝作用。后者可以由于浆料中所谓的'粘结剂'的存在而产生。

当在颗粒表面上吸附足够厚度的高度溶剂化的聚合物分子层,使相邻的颗粒保持在范德瓦尔斯力不起作用的距离时,可以产生陶瓷悬浮体的位阻稳定作用。位阻层可以由聚合物分子的环、尾状物或链组成(图 6-6)(Russel 等,1989)。在两个颗粒的聚合物层重叠

时，聚合物的局部密度增大，导致构型熵的减小。因此自由能增大，导致排斥势能的迅速增大(图 6-7)(Everett，1988)。

· p. 164 ·

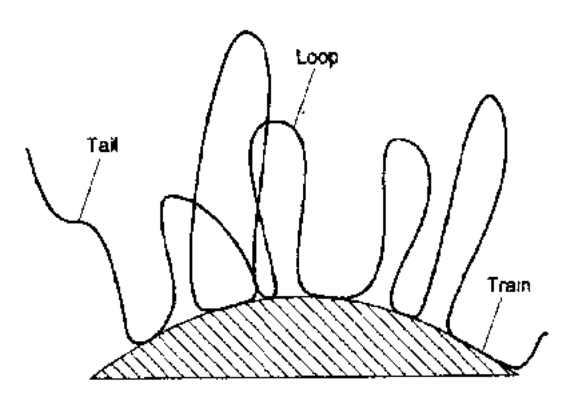


图 6-6 颗粒表面上吸附位阻稳定聚合物的示意图，分子可以形成环、链和尾状物

吸附层的厚度取决于悬浮体中聚合物的浓度、其分子量、聚合物在分散介质中的溶解度以及聚合物与颗粒表面之间的吸引力。通常，中等大小的吸引力较很强的聚合物吸附更好，因为它可以使聚合物分子在颗粒表面重排，从而形成致密的覆盖(Horn，1990)。高分子量的聚合物的较低程度的表面覆盖可能由于聚合物分子吸附在多个颗粒上而导致桥联作用。聚合物以较弱的方式吸附可能有助于防止这种作用。

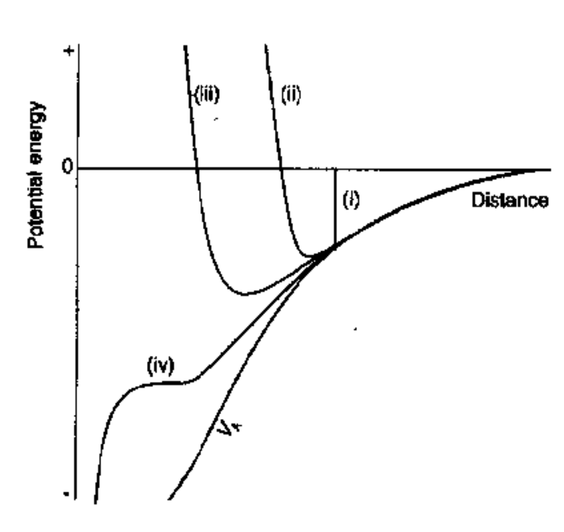


图 6-7 位阻稳定体系的总势能曲线：(i)理想的硬表面，(ii)--(iv)在恒定的层厚下逐步降低吸附的聚合物层的密度(根据 Everett，1988)

另一种避免桥联作用的方法是使用所谓嵌段聚合物。这种分子由多段组成，在聚合物链内的各段有不同的溶解特性。如果在溶剂中使用嵌段聚合物，其中的一个段的溶解度高于其它段的溶解度，低溶解度的段将吸附在颗粒上，使可溶性的部分形成环或尾状物，以提供位阻排斥力。如图 6-7 所示，位阻稳定体系一般表现出比静电稳定体系“更硬”的颗粒作用特性，这取决于吸附层的可压缩性。

聚丙烯酸(PAA)是陶瓷体系中常用的静电位阻稳定剂。静电位阻稳定剂通过在颗粒周围产生荷电的聚合物层提供静电稳定和位阻稳定的混合作用。这个机理是非常有效的，因为所稳定的体系不容易受到增大离子强度产生的絮凝作用的影响。

6.2.3 溶剂化力

DLVO 处理方法只为较大分隔距离上的两个颗粒的相互作用提供了满意的预测。但是，它预测第一极小值是无限大的。这与絮凝体系的重新分散和通过较弱的水力学作用容易破坏絮凝体的实验结果是不一致的。Frens 和 Overbeek(1972)认识到了这一点，他们提出吸附的液体分子在短程上的移动是限制第一极小值大小的重要因素。粘土颗粒表面上溶剂化层的存在一直被用来解释该体系容易分散的特性(Low，1961；van Olphen，1977)。

近年来，已经获得了直接的证据，表明了颗粒表面上存在这种部分不可压缩的表面层。Pashley(1981)、Pashley 和 Israelachvili(1984)直接测量了在高盐浓度水溶液中分子级光滑云母表面之间的短程(<5nm)排斥力。提出在固液界面的溶剂化层内，颗粒表面处和

液相中的结构发生了变化。这种结构上的扰动可以向液相内扩展到几个分子层。因此,溶剂化排斥力的大小取决于这种扰动的性质和其向液相中扩展的距离(Horn,1990)。目前不可能预测给定体系的溶剂化作用力,因为还没有提出普遍性的理论。

· p. 165 ·

已经确定水化排斥作用,即由于水中的溶剂化层的排斥作用,可以促进水基浓电解质溶液中的氧化物粉末的处理(Velamakanni 等,1990)。在高电解质浓度下(>1mol · dm^{-3}),水合阳离子如 Li^+,Na^-,K^+,Mg^{2+}会进入 Stern 层。Stern 层外的水分子可以依次吸附或以氢键的形式结合在阳离子表面,产生扩展到液相中几个水分子厚的结构溶剂化层。在这种情况下,认为得到的短程排斥与把水化阳离子从颗粒表面脱附需要的能量有关。

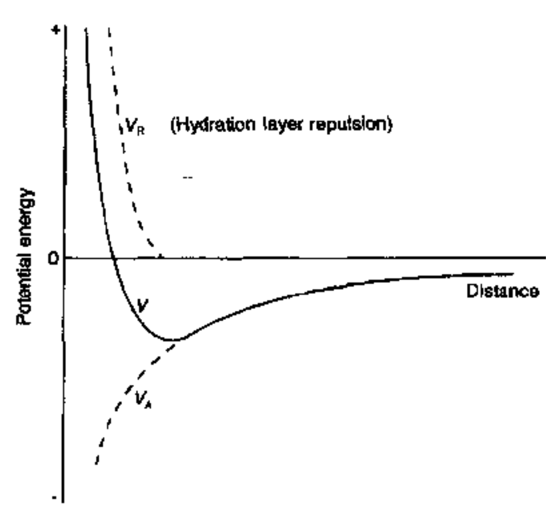


图 6-8　由短程水化排斥能 V_R 和范德瓦尔斯吸引能 V_A 加和获得的总势能曲线 V

经典 DLVO 理论预测随着电解质浓度增大,抗絮凝的势垒的高度降低,最后消失。颗粒将会絮凝,能量降低到总作用曲线(图 6-4)上的很低的第一极小值。但是,如果溶剂化力是显著的,可能形成不同的情形。由于范德瓦尔斯吸引力产生的很低的极小值被约 5nm 的小颗粒间距上的溶剂化作用力产生的中等的极小值代替,而且当颗粒相互之间靠得更近时,就产生强的排斥力(图 6-8)。在利用溶剂化作用力稳定的陶瓷浆料体系中的颗粒相互作用可采用中等吸引力来表征。

然而,这些结果是较新的,溶剂化作用力在工艺过程中的作用仍然需要确定。溶剂化作用力依赖离子强度的程度是决定性的,因为具有高离子强度的先进陶瓷体系在烧成前除去电解质会带来许多问题。尽管如此,这些作用在控制固化的坯体、滤饼和可塑性坯体的行为方面具有重大的意义。当颗粒良好地分散在浆料中时,颗粒被强制越过可能存在的任何潜在势垒而絮凝。

6.3　浆料结构和流变学

6.3.1　一般背景

在陶瓷工业中,确定添加剂用量,尤其是分散剂用量,而且作为质量控制以保证不同批浆料的良好重复性的一种手段,流变学测量被广泛使用。在监测悬浮体中不能直接测量的颗粒之间作用力和结构方面,流变学也提供了强有力的手段。在低应变情况下,稳态剪切流动和粘弹性行为均与颗粒间距有关,而颗粒间距直接取决于固相含量、颗粒间作用力和颗粒的堆积(Barnes 等,1989)。

· p. 166 ·

6.3.1.1 稳态剪切流变学

通常陶瓷浆料的流变学在较宽的固相浓度范围内表现出复杂的非牛顿行为。由悬浮体结构的性质决定的粘度可以随剪切速率和时间增大或减小,尤其是在絮凝体系中,常常出现屈服应力(图 6-9)。

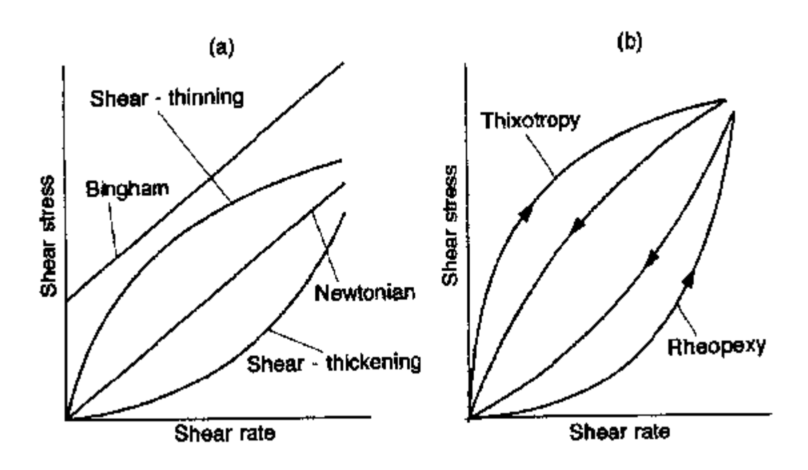


图 6-9 悬浮体的典型的流动曲线:(a)与时间无关,(b)与时间有关

宾汉体系的行为类似于牛顿体系,一旦剪切应力超过某一数值,即屈服应力后,剪切应力与剪切速率成正比。假塑性或剪切变稀体系表现出粘度随剪切速率增大而减小。破坏了已有的结构,粒子的排列方式使其相互间的运动阻力最小。在紧密堆积的悬浮体中,粘度可能随剪切速率增大而增加。这样的行为叫做剪切增稠或胀流行为,在剪切面受到破坏时,这样的行为可以在剪切速率超过临界值的情况下出现(Hoffmann,1972)。

有时剪切变稀和剪切增稠体系的结构破坏和重建不但取决于施加的作用力,而且取决于体系达到平衡所需的时间。与时间有关的剪切变稀或与时间有关的剪切增稠行为分别称为触变性和震凝性。应力增大和减小表现出滞后环。图 6-9 分别表示与时间有关的和与时间无关的行为的典型流动曲线。

6.3.1.2 粘弹性

许多非牛顿物质具有粘弹性特征。与以热的形式消耗所有能量的牛顿体系和以弹性形式储存所有能量的弹性虎克固体相比,粘弹性体系只储存一部分弹性能,而其余的能量在达到永久变形的过程中克服内摩擦以热的形式消耗掉。但是,在很大程度上,测量时间的尺度大小决定物质在应力作用下的行为是接近牛顿流体,还是接近虎克固体。当在非常短的时间内施加应力,大多数物质作出弹性响应,而在持久应力的作用下,甚至通常认为是弹性体的固体也会表现出一些粘滞流动。

· p. 167 ·

可以找到许多关于流变学的测量原理和技术方面的优秀指导性书籍(Walters,1975,1980;Collyer 和 Clegg,1988)。通过连续剪切测量可以充分地描述粘滞体系,但是表征粘弹性体系最常见的方法是用振荡测量(Ferry,1980;Collyer 和 Clegg,1988)。对试样施加小幅度的正弦的剪切应力以避免扰动试样的结构。弹性体系表现出与最终的应变曲线同相

位的应力曲线。而在牛顿体系中,剪切应力正比于剪切速率,应力和应变曲线的位相差正好为 90°(图 6-10)。因此,相角 δ 是粘弹性物质的特征参数,其值介于 0—90°之间。

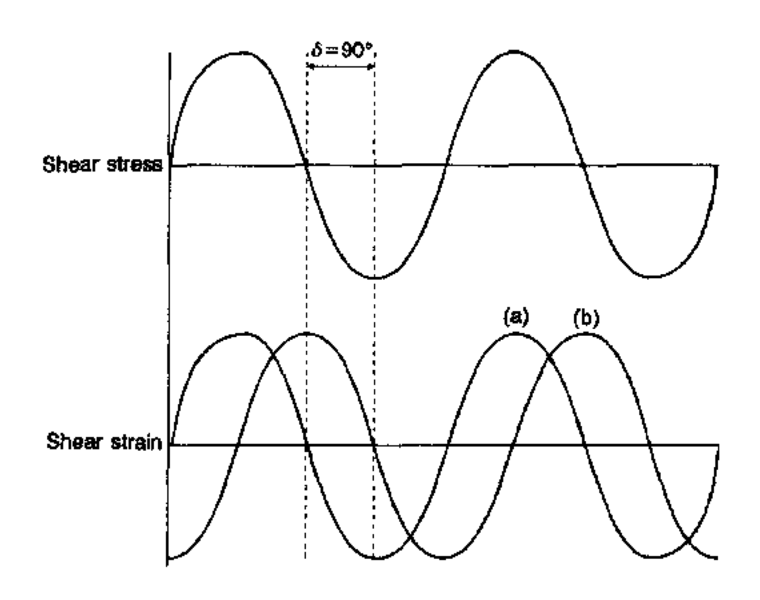


图 6-10 (a)弹性固体和(b)粘性液体的振荡应力应变行为

粘弹性性质通常用复数函数表示。复数剪切模量 G^*,可以用振荡测量确定,并定义为

$$G^* = G' + jG'' \tag{6-3}$$

式中,$j=\sqrt{-1}$。实部 G' 称为存储模量,虚部 G'' 是损耗模量,复数的模与其分量之间存在下列关系:

$$|G^*| = \sqrt{|G'|^2 - |G''|^2} \tag{6-4}$$

和

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \tag{6-5}$$

这种重要的流变学表征技术仅在近年来才应用于陶瓷体系(Luther 等,1994)。

浆料的流变行为受其结构以及这种流变行为对流体力学作用力的反应支配。颗粒间作用力决定了这种流变行为。所以,可以方便地通过与三种特定的、理想化的颗粒-颗粒间相互作用联系起来以讨论陶瓷浆料会表现出的这些不同的流变特性。

• p. 168 •

6.3.2 硬球排斥作用

硬球排斥作用是悬浮液中的颗粒-颗粒相互作用的最简单的情况。颗粒可以接近到比硬球直径稍大的间距而没有任何显著的排斥作用。然而,一旦颗粒之间靠得更近,立即产生强的排斥作用。实际上,很少发现真正的硬球体系,但是该模型是理解更复杂体系的有用的基础。当粒子尺寸与稳定层厚度的比值较大时,位阻稳定和静电稳定体系都可以近似为硬球模型。

在硬球体系中,只有流体力学作用力的相对大小和由 Peclet 数 Pe 表征的布朗运动支配在剪切作用下悬浮体的行为

$$Pe = \frac{\eta_0 a^3 \gamma}{kT} \tag{6-6}$$

式中，η_0 是悬浮介质的粘度，γ 是剪切速率。通过把相对粘度 η_r 对 Peclet 数作图，有可能把在恒定固相浓度下具有不同颗粒尺寸和介质粘度的浆料的流动曲线叠加在一起(图6-11)(Krieger，1972)：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \tag{6-7}$$

这里 η 是悬浮体粘度。归一化的曲线表明了在低剪切和高剪切粘度情况下两个明显的平台值。在低的归一化剪切速率($Pe \ll 1$)下，布朗动动支配流动行为，剪切力不会明显扰动平衡结构。在中等的归一化剪切速率($Pe \approx 1$)下，浆料表现出剪切变稀行为，表明粘性力的影响增大。最后，在高的归一化剪切速率($Pe \gg 1$)下，相对粘度达到第二个平台值，完全由流体力学粘性作用力决定。图 6-12 表示了在流变测量和注浆过程所遇到的典型的剪切速率下，不同半径的球的 Peclet 准数。与图 6-11 相比较可知，Peclet 数表明颗粒尺寸在 0.01—0.1μm 之间的硬球悬浮体，在给定的剪切速率以及固相体积分数约为 0.5 时，表现出剪切变稀行为。具有最小颗粒尺寸的悬浮体也应该能够在低剪切速率下恢复平衡状态。另一方面，在含有 1μm 的球的体系中，流动行为主要由流体力学作用力控制，在低剪切速率下达到平衡状态似乎是不可能的，因为 $\gamma = 1\ s^{-1}$ 时，$Pe = 2.5$。因此，固相分数为 0.5 的 1μm 硬球应该表现出牛顿流动行为。

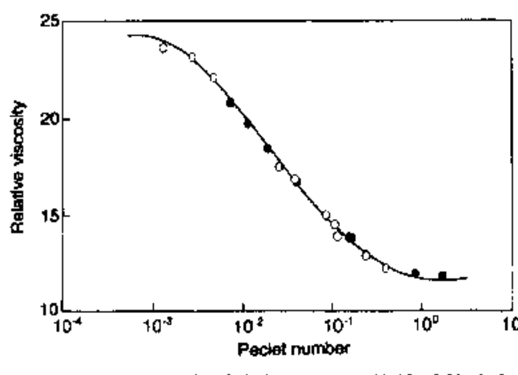


图 6-11 在不同介质中的 $\phi=0.5$ 的悬浮体中各种尺寸的"硬"聚苯乙烯球的相对稳定的剪切粘度与 Peclet 数的关系：(○)苯甲醇，(●)m-甲酚，-水(根据 Krieger，1972)

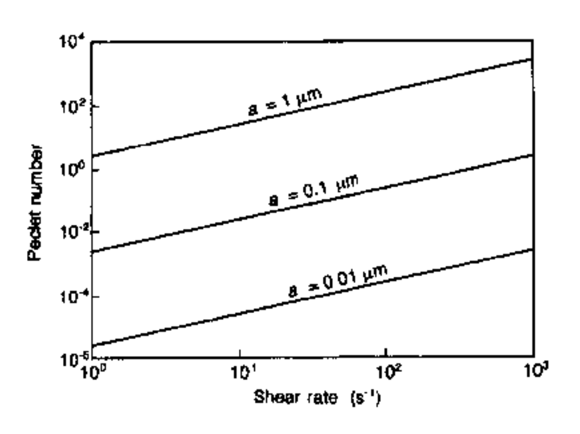


图 6-12 各种半径(a)硬球的 Peclet 数与剪切速率的关系

• p. 169 •

像 Krieger 和 Dougherty(1959)的模型描述的那样，硬球体系的低剪切和高剪切相对粘度随固相体积分数 ϕ 呈指数增大

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \tag{6-8}$$

式中，ϕ_m 是所谓的最大堆积分数(≈0.5—0.7)，$[\eta]$是本征粘度，对于球体其值为 2.5。

在粘弹性测量中，一旦固相体积分数接近表示液相固相转变的 ϕ_m，硬球体系便表现出储存模数的突然增大，相角相应降低。在没有软排斥层时，这种从粘性行为向弹性行为的转变在很窄的固相体积分数范围内迅速发生(见图 6-14 中离子强度在 1mmol・dm^{-3}的

试样）。ϕ_m 是设计注浆料的非常重要的参数，因为它代表可以获得的固相体积分数的最大值。通过使浆料中的颗粒尺寸分布范围变宽可以增大 ϕ_m（Reed，1988；Smith 和 Haber，1992），不过这可能导致由于较大颗粒的沉降产生的分层问题（也见 6.4.2 节）。

6.3.3 软球排斥作用

具有软颗粒间相互作用的体系显示出强烈的颗粒间排斥力对距离的依赖关系，当稳定层的厚度与颗粒尺寸相比较大时，软相互作用发生在静电稳定和位阻稳定的浆料体系；对于静电稳定的浆料体系，稳定层的厚度用比值 χa 表征。

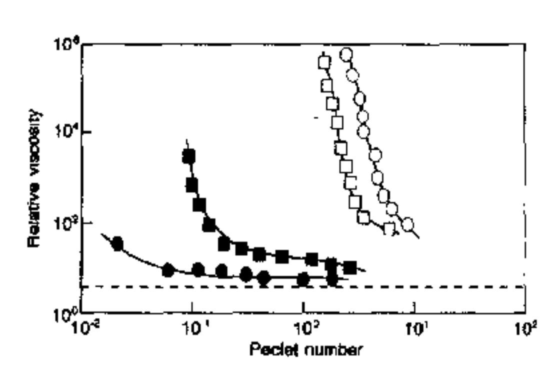


图 6-13 在各种 HCl 浓度的水介质中，具有 $\phi=0.4$，$a=110$nm 的悬浮体中的“软”聚苯乙烯球的相对稳定的剪切粘度与 Peclet 数的关系：(○)去离子的，(□)1.9×10^{-4}mol・dm^{-3}，(■)1.9×10^{-3}mol・dm^{-3}，(●)1.9×10^{-2}mol・dm^{-3}，(--)硬球（根据 Krieger 和 Eguiluz，1976）

图 6-13 表示在不同离子强度下含有半径为 110nm 颗粒的静电稳定浆料体系的相对粘度与 Peclet 数的函数关系（Krieger 和 Eguiluz，1976）。与硬球体系不同，曲线对于 Pe 不再归一化，但是相对粘度随电解质浓度的降低而迅速增大。在低剪切速率下，这种趋势最强，此时，具有较厚双电层的试样的行为类似于固体，屈服应力的存在可以说明这一点，为了使浆料流动必须克服这个屈服应力。

・p.170・

振荡测量进一步表明了离子强度的影响：相角 δ 与固相浓度的关系曲线表明，当电解质浓度降低时，由 δ 的显著降低表示的固液相的转变点向更高的固相浓度方向移动（图 6-14）（Fries，1994）。通过有效固相浓度

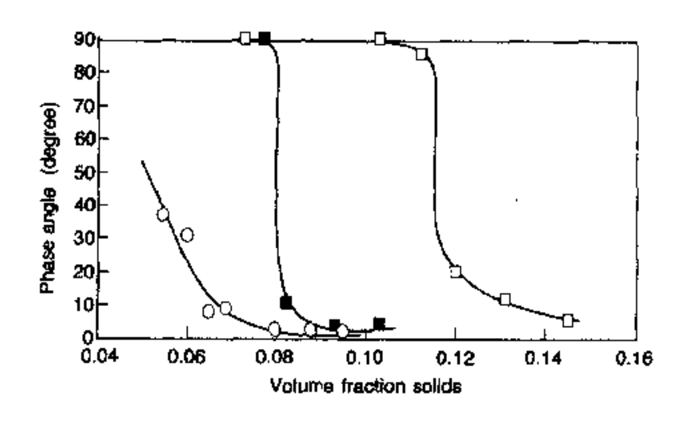


图 6-14 悬浮在 pH 为 3.6 的 KCl 水溶液中的 $a=10$nm 的氧化铝粉末的相角 δ 与固相体积分数的关系：(○)不加 KCl，(■)10^{-3}mol・dm^{-3}KCl，(□)10^{-2}mol・dm^{-3}KCl（Fries，1994）

ϕ_{eff}随双电层厚度 χ^{-1}的增大而增大可以解释这一点（Tadros，1989）

$$\phi_{eff}=\phi\left(1+\frac{\chi^{-1}}{a}\right)^3 \tag{6-9}$$

此外，在较高的电解质浓度下，固液相转变在较窄的范围内发生。这表明，对于低离子强度的试样，在其变成“类固体”之前，随固相浓度的增大，双电层明显压缩，随离子强度的增大，颗粒间排斥作用的“硬度”增大。图 6-15 表示出在不同颗粒半径和离子强度下颗粒半径与双电层厚度的比值 χa 的关系。低电解质浓度下的纳米颗粒的悬浮体具有与颗粒尺寸相当的双电层厚度，从而导致 ϕ_{eff}的大幅度增加。在这些条件下，与悬浮体中液固相转变点相关的固相的最大堆积分数 ϕ_m 可以低至 0.1。对于目前使用的大多数陶瓷粉料，其颗粒尺寸一般大于 0.1μm，对于低于 10^{-3}mol・dm^{-3}的离子强度，χa 只降低到 10 以下。但是随着使用更细的颗粒来控制烧结过程中的晶粒尺寸，这个问题变得更为重要。

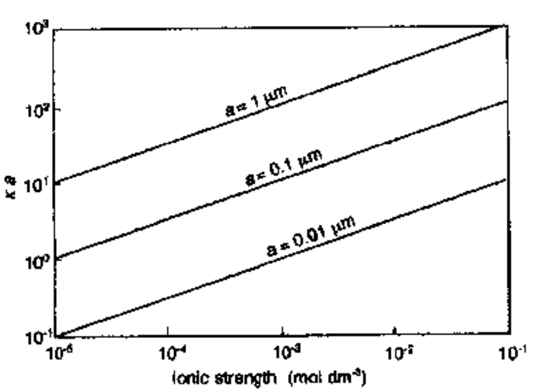


图 6-15　各种半径的球体的颗粒半径与双电层厚度的比值 χa 和离子强度的关系

6.3.4　吸引作用体系

由于其依赖于时间的流变学行为，絮凝体系难以表征。与吸引能相比，布朗运动的影响较弱，在浆料静止时，产生非平衡结构，例如松散的颗粒-絮凝物聚集体网络(Firth，1976；Firth 和 Hunter，1976a，b)。所以，给定体系的流动性质和粘弹性质都可能强烈地受其剪切历史影响。吸引作用体系通常分为‘弱絮凝体系’($1<V_{min}/kT<20$)或‘强絮凝体系’($V_{min}/kT>20$)。

・p. 171・

6.3.4.1　*弱絮凝体系*

对于位阻稳定的体系，弱絮凝作用已有报导，该体系的吸引性是通过添加自由的、非吸附的聚合物(Prestidge 和 Tadros，1988)或提高温度使其超过临界值而产生的(Woutersen 和 de Kruif，1991)。存在于 DLVO 第二个极小值处的静电稳定体系也是弱吸引的(Buscall 等，1990)。作为破坏絮凝体的结果，强剪切变稀特性是弱絮凝体系的稳态剪切行为的特征。先前固定在絮凝体内的液体在剪切力的作用下释放出来，导致有效固相浓度的降低。这样的体系可近似于图 6-9 所示的宾汉体系，对该体系有

$$\tau - \tau_y = \eta_p \gamma \qquad (6\text{-}10)$$

式中，τ 是剪切应力，τ_y 是宾汉屈服应力，η_p 是称为塑性粘度的常数。弱絮凝浆料的宾汉屈服应力与使絮凝体破坏成单个颗粒或较小的流动单元所需的能量有关。

6.3.4.2　*强絮凝体系*

强絮凝悬浮体的特征是在 DLVO 第一极小值处的强范德瓦尔斯吸引力。由于与吸引力相比，扩散可以忽略不计，在实际的实验时间范围内该体系不能达到平衡。颗粒形成强的松散絮凝体，然后该絮凝体长成较大的絮凝聚集体，这样，在较低的临界固相体积分数 ϕ_{crit}下，便在整个浆料内形成一个吸引网络。分形几何学的概念已经成功地用来建立在固

相浓度低于 ϕ_{crit}的情况下，颗粒-絮凝聚集体的无序结构与剪切速率的函数关系的模型(Meakin，1988)。渗透理论可以用来预测在更高的固相浓度情况下网络的形成(Safran 等，1987；Seaton 和 Glant，1987)。

强吸引体系的流变行为以在 $\phi>\phi_{crit}$对屈服应力的存在和高度的弹性行为来表征。据报道，絮凝体系的储存模量可以用 ϕ^{μ} 来量度，这里，$\mu=2—5$(Buscall 等，1986，1988；Sonntag 和 Russel，1987；Chen 和 Russel，1991)。Frith 和 Hunter(1976b)推导出了一个将絮凝结构与流变性质关联起来的"弹性絮凝模型"。他们测量了不同体系的屈服应力，并且发现理论与实验数据相当一致。屈服应力用 ϕ^2 来量度。在低的固相浓度下，根据 Michaels 和 Bolger 的理论，提出了有用的絮凝结构指数 C_{FP}的概念为

$$C_{FP}=\frac{\phi_F}{\phi} \tag{6-11}$$

· p. 172 ·

式中，ϕ_F 是絮凝体的体积分数。对絮凝的稀陶瓷悬浮体，C_{FP}的典型值是 5—13(Michaels 和 Bolger，1962；Firth 和 Hunter，1976a，b；Bushnell-Waston，1983)。Firth(1976)、Firth 和 Hunter(1976a，b)把 C_{FP}与颗粒间作用力的大小关联起来，并表明在对 ζ^2 作图时，C_{FP}随 ζ 电势的平方增大而线性减小。这个结果与大量的实验研究一致，对于陶瓷体系，实验研究表明流变行为随离子浓度和 pH 值有序地变化。例如，在大于消除势垒所需要的临界絮凝浓度时，屈服应力随电解质浓度的增大而增大。这表明第一极小值的大小也不断变化。因此，从强排斥的软球作用和硬球作用到非常强的吸引力有一个完整的结构系列。这些不同的颗粒-颗粒间相互作用可以导致大不相同的浇注特性。

6.4 注浆和过滤的机理与动力学

6.4.1 普通动力学

目前已经很好地建立了过滤动力学。对于不可压缩的滤饼，假定不考虑过滤器本身的阻力，应用 Darcy 定律得到方程

$$\frac{dL_c}{dt}=\frac{\Delta P}{\alpha_c\eta_0 ZL_c} \tag{6-12}$$

和

$$L_c^2=\frac{2\Delta P}{\alpha_c\eta_0 Z}t \tag{6-13}$$

式中，ΔP 是滤饼或坯体的压力差，α_c 是坯体的比阻力，L_c 是坯体在时间 t 时的厚度，Z 是形成单位体积的坯体时从浆料中排出的滤液的体积：

$$Z=\frac{\phi_c-\phi}{\phi} \tag{6-14}$$

式中，ϕ_c 是坯体的固相体积分数。当过滤器阻力较大时，方程(6-13)变为

$$L_c+\frac{2R_FA_F}{\alpha_c}=\frac{2\Delta P}{\alpha_c\eta_0 Z}\frac{t}{L_c} \tag{6-15}$$

式中，A_F 是过滤层的截面积，R_F 是过滤器阻力，假定为常数。因此，假定坯体层具有均匀

的结构，那么α_c和ϕ_c与L_c无关，在这两种情况下，L_c对t/L_c作图应该是线性的。当过滤层阻力较大时，可以从这种情况下出现的截距估算过滤层阻力。

注浆成型的情况在两个方面是不同的。首先，压力驱动力是由于模型的吸力产生的毛细管力和任何对浆料施加的附加压力或者对模型施加的真空度的总和。毛细管压力由模型的气孔尺寸分布、分散介质的表面张力及其与气孔壁的接触角决定。已经报道石膏模型的吸力在0.1—0.2MPa的数量级上(Adcock 和 Mcdowall，1957；Dal 和 Berden，1968)。Tiller 和 Tsai(1986)估算了由堆积的粉末床组成的模型的吸力。其次，由于坯体的形成吸出液体通过模型的气孔结构移动时存在阻力。图6-16表示这种情况下的示意图。

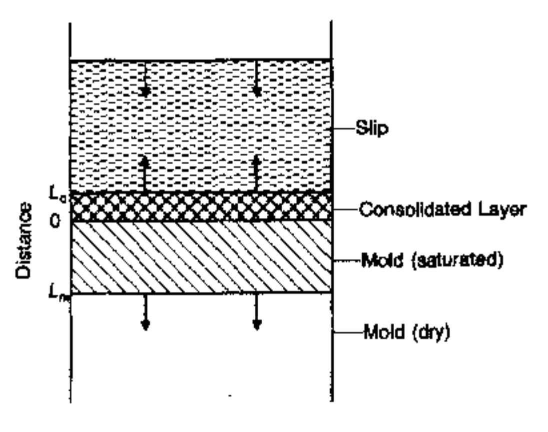


图 6-16　注浆体系的示意图

• p. 173 •

在分析注浆动力学时，许多作者采用了 Adcock 和 McDowall(1957)的理论，除了考虑模型控制吸力以外，忽略了模型的影响，并假定坯体的压差等于吸力。在许多情况下获得了注浆动力学的抛物线规律。但是，Dal 和 Deen(1958)、随后的 Walker 和 Dinsdale(1959)、Dal 和 Berden(1968)，最近 Aksay 和 Schilling(1984)以及 Tiller 和 Tsai(1986)考虑了模型浸湿部分的压差(图 6-17)。因为模型的浸湿深度L_m和L_c都正比于由模型吸出的液体量，所以仍然可以得到抛物线动力学方程。因此，假定坯体层相邻模型中的气孔所吸的滤液充

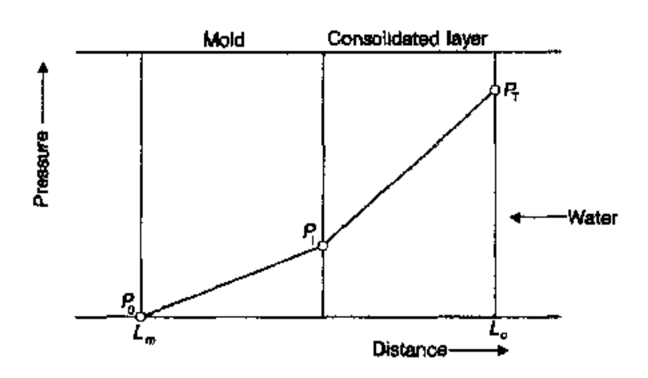


图 6-17　穿过固化层和模型的静水压的分布图(根据 Aksay 和 Schilling，1984)

分饱和，则

$$\frac{\mathrm{d}L_c}{\mathrm{d}t}=\frac{\varepsilon_m}{Z}\frac{\mathrm{d}L_m}{\mathrm{d}t}=\frac{P_T-P_I}{\eta_0\alpha_c L_c Z}=\frac{P_I-P_0}{\eta_0\alpha_m L_m Z} \tag{6-16}$$

式中，P_T-P_I是坯体上的压差，P_I-P_0是模型浸湿部分的压差，α_m是气孔率为ε_m的模型阻力系数，模型的吸水压力是P_T-P_0。

$$\frac{L_c^2}{t}=\frac{2(P_T-P_I)}{\eta_0\alpha_c Z}=\frac{2\varepsilon_m(P_1-P_0)}{\eta_0 Z(\alpha_m Z+\alpha_c\varepsilon_m)} \tag{6-17}$$

当模型的静水压阻力可以忽略时，就变成了 Adcock 和 McDowall 表达式(1957)，当

比值[1)]

$$\frac{\alpha_m Z}{\alpha_c \varepsilon_m} = \left(\frac{\alpha_m(\phi_c - \phi)}{\alpha_c \varepsilon_m \phi}\right) \tag{6-18}$$

非常小时，即在高的浆料固相浓度(接近 ϕ_c)、高的模型气孔率、模型与坯体静水压阻力之间的差值大的情况下，便出现这种情况。

通常用 Kozeny-Carman 模型(Carman，1956)来建立通过多孔介质的粘滞流动的模型，该模型使阻力系数与多孔坯体的气孔率和单位体积的表面积 S_V 关联起来。虽然在推导中所含的假设过于简化并易受到批评，但是它给出了阻力系数的数学表达式，在这里可以用于说明坯体和模型结构对注浆动力学的某些影响，即

$$\alpha_c = \frac{KS_V^2\phi_c^2}{(1-\phi_c)^3} \tag{6-19}$$

• p. 174 •

式中，K 是与坯体中气孔结构形状有关的常数。已经表明对于许多堆积的粉末床，$K \approx 5$(Carman，1956)。S_V 与单一尺寸浆料中颗粒的等效球形半径 a 有关($S_V = 3/a$)，坯体的阻力系数可表示为

$$\alpha_c = \frac{45\phi_c^2}{a^2(1-\phi_c)^3} \tag{6-20}$$

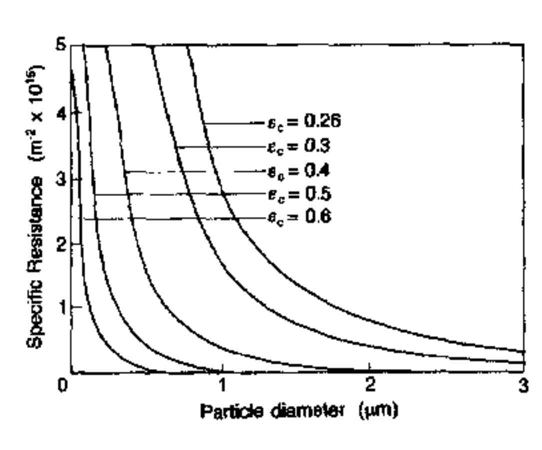


图 6-18　对于各种坯体气孔率，由单尺寸的球堆积形成的多孔介质的阻力系数与直径的关系(根据 Aksay 和 Schilling，1984)

图 6-18 表示了 Aksay 和 Schilling(1984)对不同的坯体固相体积分数下，阻力系数如何随颗粒尺寸变化的估算。Aksay 和 Schilling 对这些估算值和模型阻力的典型值作了比较，指出当浆料中的颗粒直径较大，并且浆料和坯体中的固相体积分数较低时，模型阻力就会变得非常显著。大的颗粒尺寸导致较大的气孔尺寸，这与坯体中低固相体积分数结合起来便降低了其阻力系数 α_c，而 ϕ 的降低增大了参数 Z。

Tiller 和 Tsai(1986)对模型应用 Kozeny-Carmand 的方法扩展了这种处理方法，把气孔尺寸与模型中假定的颗粒尺寸关联起来，估算了气孔尺度和毛细吸力之间的关系。他们表明了对于每种浆料应该有一个最佳的气孔结构使坯体层上产生最大压差。他们还试图对于各种浆料模型组合，用预测坯体内局部的固相体积分数和不同深度的渗透系数的经验关系，预测坯体气孔率。由于坯体结构和注浆条件之间的关系还不完全清楚，所以这是一种重要的尝试。不过 Tiller 和 Tsai 并未提供任何实验结果证实他们的模型。

图 6-18 所示的阻力系数的预测结果可用于表示坯体固相体积分数和颗粒尺寸变化对注浆动力学的影响。但是，应该慎重使用这些预测结果，因为它们给出的值明显低于文

1) 原文中该公式为：$\frac{\alpha_m Z}{\alpha_c \varepsilon_m}\left(=\frac{\alpha_m(\phi_c-\phi)}{\alpha_c \varepsilon_m \phi}\right)$。——译者注

献中报道的值，文献中报道的值通常在 10^{16}—$10^{18}m^{-2}$范围内，这取决于浇注浆料的性质和反絮凝的程度(Reed，1988；Li 和 Rand，1984；Hampton 等，1992；Adcock 和 McDowall，1957)。Kozeny-Carman 模型仅仅是一个近似，像大多数流通多孔介质流动的其它模型一样，它不能准确表示流动通道的形貌。Dullien(1992)Scheidegger(1974)评述了这个主题。一个特定的问题是 Kozeny-Carman 模型假定在流动中涉及整个气孔网络而且在整个试样中气孔尺寸是均匀的。而通常不是这种情况，尤其是在压滤或浇注絮凝的浆料时。从这样的浆料产生的坯体通常是高度可压缩的，因为决定 ϕ_c 值的关键因素是在絮凝体之间交联的空隙在固化过程中消除的程度和絮凝体内的内部网络重排的程度。这将取决于坯体的静水压力及可压缩性。可压缩性取决于颗粒尺寸、形状和颗粒间作用力，颗粒尺寸越小，颗粒间作用力较重要。当强排斥力为主时，颗粒可以形成致密的相对不易压缩的排列。

• p. 175 •

在未固化时，絮凝体系会表现出双峰的气孔尺寸分布，较大的絮凝体间空隙是流动的主要通道(Michaels 等，1967)。这可以给出比 Kozeny-Carman 模型预测值低得多的阻力系数。另一方面，Michaels 等还表明在把从絮凝的粘土得到的滤饼压缩到低气孔率时，由于使液压力曲度 K 增大的颗粒取向作用，比 Kozeny-Carman 值大得多。为了精确地建立注浆动力学的模型，需要气孔结构的详细表征。Smith 等人(1994)最近指出为了表征坯体的气孔结构，需要使用不同的技术。由部分絮凝的浆料制得的氧化铝坯体，用压汞法测气孔率为单峰分布，而用多重小角度中子散射能够表征为双峰的气孔尺寸分布。

Tiller 和 Tsai(1986)表示了静水压力如何随着通过坯体层的距离变化(图 6-19)。对于不可压缩的滤饼，该变化是线性的，产生均匀的 ϕ_c。高度可压缩的滤饼在离滤饼-过滤器(模型)界面的很短距离内表现为压力迅速增大。在这后一种情况下，气孔率，$\epsilon_c=1-\phi_c$，在靠近过滤器介质处较低，但是，当形成滤饼时，迅速增大到贯通滤饼的整体内的一个几乎恒定的高气孔率区域，该滤饼是不可压缩的(图 6-20)。因为可压缩性由控制絮凝体内结构的颗粒引力的大小以及絮凝体相互之间的作用力决定，所以它与反絮凝程度以及浆料的流变行为有关。上面已经提到，颗粒间作用力有一个连续的变化，范围为从强的吸引力到强的排斥力。很明显，这可以导致坯体具有连续变化的可压缩性。上述讨论表明，对于

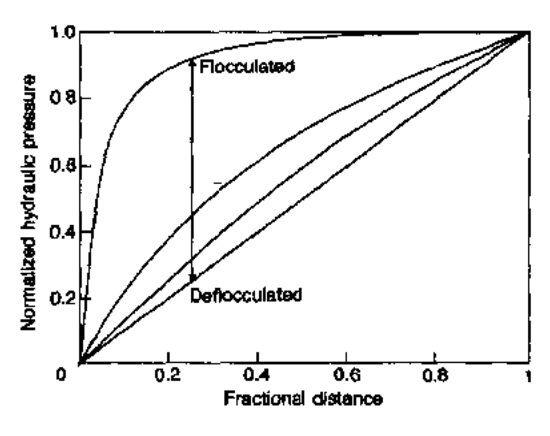


图 6-19 用不同程度团聚的浆料浇注的滤饼的归一化静水压力与离过滤器的距离分数的关系(根据 Tiller 和 Tsai，1986)

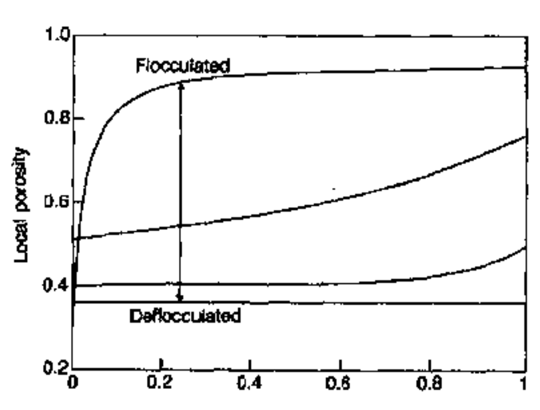


图 6-20 用不同程度絮凝的浆料浇注的滤饼的局部气孔率与离过滤器的距离分数的关系(根据 Tiller 和 Tsai，1986)

可压缩体系，动力学表达式中的参数 α_c，ϕ_c 和 Z 随坯体厚度而变化。但是，仍然有可能使用抛物线表达式，其中使用平均值为 $\alpha_{c(ave)}$，$\phi_{c(ave)}$和 Z_{ave}。

• p. 176 •

6.4.2 固相浓度和颗粒尺寸分布对坯体结构的影响

虽然陶瓷浆料中的颗粒间作用力可能对得到的坯体微观结构具有最强的影响，但是，其它因素在成功的浇注过程中也起着一定的作用。在本节中，我们将试图阐述固相浓度、颗粒尺寸和颗粒尺寸分布对注浆行为和坯体结构的影响。

从方程(6-12)—(6-14)可以明显看出，浆料中的固相浓度正比于注浆速率。然而，它对所得的生坯密度的影响却更复杂。一般地，根据过滤速率如果浆料中胶体颗粒的沉积速率很显著，可以预料到在低的固相浓度下生坯密度降低。在这些条件下，在稀的悬浮体中可能发生不同尺寸的颗粒分层；但是，在浓悬浮体中，沉积速度减小到仅为孤立颗粒沉积速度的一小百分比(Buscall 等，1982)。当然，这个机理仅适用于可以通过细颗粒填充在大颗粒之间得到高的生坯密度的那些尺寸分布。单尺寸浆料不会因这种作用表现出生坯密度对固相浓度的依赖性。

Hampton 等(1988)研究了在一定固相浓度范围内，平均颗粒尺寸为 4.2 和 0.4μm 的两种氧化铝粉料的浆料浇注行为。他们发现仅用最大的颗粒形成的坯体的生坯密度随固相浓度的增大而增大。这是由于形成了紧密堆积排列，表现为高固相浓度的悬浮体的剪切增稠性的增强。另一方面，仅由细颗粒固化得到的滤饼的生坯密度在相同的固相浓度范围内稍有降低，可能伴随着浆料稳定性的降低，表现为高固相浓度的悬浮体的剪切变稀性的增强。两种粉料的 50/50 的混合物得到最高的生坯密度，该密度在所研究的整个固相浓度范围内保持恒定。Velamakanni 和 Lange(1991)研究了平均尺寸为 0.5μm 和 1.3μm 的两种氧化铝粉料的混合物的浇注行为。用 40/60 的混合物得到了最高的生坯密度(0.67)，而用单一的粉料浇注固化后的密度较低(0.62)。固相浓度低于 0.5 时，发现颗粒分层。

用多分散的球形颗粒可以得到最大的堆积效率，这遵循 Andreasen 和 Anderson (1930)的颗粒堆积方程：

$$F(a) = \left(\frac{a}{a_{max}}\right)^x \tag{6-21}$$

式中，$F(a)$是直径小于 a 的颗粒的累积体积分数，a_{max}是最大颗粒半径，x 是分布模数。最近，Dinger 及其合作者(1982)考虑到有限的最小颗粒尺寸的更实际的情况，修正了该方程：

$$F(a) = \left(\frac{a^x - a_{min}^x}{a_{max}^x - a_{min}^x}\right) \tag{6-22}$$

• p. 177 •

式中，a_{min}是最小颗粒半径。通常观察到对于等轴的颗粒，分布模数为 0.3—0.4 时可以得到最大的堆积密度。这样的致密堆积结构的气孔尺寸以及阻力系数由尺寸分布中的最小颗粒的尺寸决定。

如果把不同颗粒尺寸的单分散体系固化成一定的堆积排列方式，对于每种颗粒尺寸来说，气孔率将是相同的。但是气孔尺寸将与颗粒尺寸有关，这对所得的性能如湿应力、浇

注速率、滤饼的渗透性和滤饼阻力等具有重要的意义。

6.5 颗粒间作用力、流变学和坯体结构的控制

6.5.1 反絮凝作用

本节着重讨论稳定的水基体系的实际应用，因为在注浆过程中，大多数陶瓷粉末由静电机理或由某些有机聚合电解质表现出的静电作用和位阻效应的混合作用来稳定。当在水中粉末的性能恶化时，便使用有机溶剂。

6.5.1.1 先进陶瓷体系

如6.2.1节中所述，通过保证颗粒呈现高的ζ电位来获得静电稳定作用。当离子强度较低（高的Debye厚度，$1/\chi$）而表面电势较高时，会取得这种作用。在氧化物体系中，表面电势Ψ_0由溶液中的电势决定离子（H^+和OH^-）的活度来控制。可以通过简单的滴定过程追踪这些离子的吸附以确定表面电荷密度（Parks和de Bruyn，1962）。在某一pH值下，存在H^+和OH^-的等量吸附产生电中性表面。这是零电荷点，PZC。如果没有任何特定吸附的阳离子和阴离子，则该点等于ζ电势为零的pH值，即等电点IEP。已经提出了格点解离-格点结合模型说明表面的两性性质（Yates等，1974；Hunter，1987；Pugh，1994）。控制表面电势并因此控制氧化物分散行为的重要因素是IEP的pH值。对于氧化物粉末，IEP的值具有相当好的重现性，并且可以表征氧化物的种类。Parks（1965）和Yoon（1979）等人评述了IEP值。表6-1列出了一些物质的IEP值。一般地，酸性氧化物，即含有四价阳离子的氧化物的IEP值低，具有低价阳离子的碱性氧化物的IEP值高。复合氧化物的IEP值位于这两类氧化物的IEP值之间。例如，Johansen和Buchanan（1957）合成了一些不同Al_2O_3-SiO_2比的硅酸铝。IEP值有规律地从SiO_2的IEP值变化到Al_2O_3的IEP值。这对粘土矿物的行为很有意义（见6.5.1.2节）。实际上，表面组成正是控制IEP值的重要因素。图6-21示出了TiO_2在不同浓度的惰性电解质存在下的ζ电势随pH的变化（Wiese和Healy，1974）。

表6-1 各种陶瓷材料的名义等电点（根据Reed，1988）

物质	IEP
二氧化硅	2
碳化硅	3
钠钙硅玻璃	2—3
钾长石	3—5
氧化锆	4—6
磷灰石	4—6
氧化锡	4—5
氧化钛	4—6
氮化硅	5—7
高岭土（边面）	5—7
莫来石	6—8
氧化铬	6—7
赤铁矿	8—9
氧化锌	9
氧化铝	8—9
氧化钇	9
碳酸钙	9—10
氧化镁	12

很明显，假定离子强度足够低，氧化物在IEP的两侧的pH值处都应该表现出静电稳定作用。但是，通常有一个最佳的pH范围。因为把pH值移动到非常低（pH<3）或非常高（pH>11）都会增大离子强度，使其足以通过压缩双电层而产生絮凝。因此，具有低IEP值和具有高IEP值的氧化物仅表现出一个稳定区域。

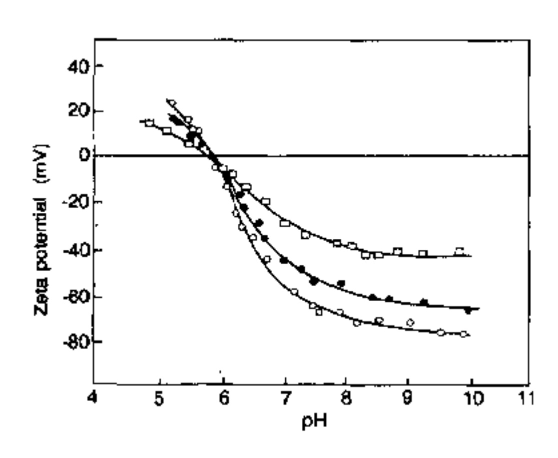


图 6-21 悬浮在各种离子强度的 KNO_3 水溶液中的二氧化钛粉末的 ζ 电势与 pH 的关系：(○) 10^{-4} mol · dm^{-3} KNO_3，(●) 10^{-3} mol · dm^{-3} KNO_3，(□) 10^{-2} mol · dm^{-3} KNO_3（根据 Wiese 和 Healy，1975）

· p. 179 ·

非氧化物陶瓷通常具有控制胶体化学行为的氧化物表面层。例如，SiC 的 IEP 为 PH＝3，接近 SiO_2 的（胶体特性）。但是，氮化物表面在含水环境中是不稳定的，表现出更复杂的行为（Pugh，1994）。

当各种离子特定地吸附在 Stern 层中时，对于阴离子，IEP 向低 pH 值方向漂移，对于阳离子，IEP 向较高的 pH 值方向漂移（Hunter，1981）。这样的复杂离子形式常常产生非常有效的反絮凝作用。表 6-2 示出了用于陶瓷体系中的典型的反絮凝剂。如 6.2.1 节所述，在靠近原始的 IEP 附近，特性吸附可以改变（颗粒的）极性，而在 pH 大于原始的 IEP 时，可以增大颗粒的负 ζ 电势。这对静电稳定作用具有很大益处。

表 6-2 水基陶瓷体系常用的反絮凝剂

无机物	有机物
碳酸钠	聚丙烯酸钠
硅酸钠	聚丙烯酸铵
硼酸钠	醋酸钠
焦磷酸钠	琥珀酸钠
	酒石酸钠
	聚磺酸钠
	醋酸铵

许多作者报导了反絮凝的氧化铝浆料的制备，表明在 5≥pH≥11 时浆料粘度最小（例如，Anderson 和 Murray，1959；Cooper 和 Miskin，1965；Velamakanni 等，1990）。这与 IEP 的 pH 值为 8—9 是一致的。Nikumbh（1991）等在 pH 值为 2—5（IEP≈4.5—6）范围内没有聚合电解质存在时稳定各种氧化锆粉末。对于这些体系，在添加含有无碱的羧酸基团的反絮凝剂时，检测到了电荷的变号：粘度最小的 pH 值范围漂移到 8—12，这与 IEP 向低 pH 值变化相一致。Persson 等（1983）研究了 β-SiC 和 Si_3N_4 粉末，确定了适合于制备浇注料浆的 pH 值范围分别是 8—12 和 5≥pH≥9。他们还报导了使用木质素磺酸盐的有效反絮凝作用。后一种反絮凝剂的吸附导致了 IEP 从 pH 值约为 6.5 漂移到 pH 等于 3。陶瓷体系中常用的一种聚合电解质是聚丙烯酸（PAA），它具有静电位阻特性。已经表明从低 pH 值直到其各自的 IEP，强烈地吸附在各种带正电的粉末上，如氧化铝和氧化钛（Gebhardt 和 Fuerstenau，1983；Cesareno III 和 Aksay，1988）。Cesareno III 和 Aksay（1988）指出 PAA 的稳定作用在低固相体积分数下与 pH 值无关，而在高浓度氧化铝料浆中，发现粘度极小值与氧化铝的原始 IEP 一致。低于原始的 IEP 时，粘度增大是因为吸附的电解质的负电特性降低，而且颗粒之间的静电位阻排斥势垒降低。pH 值大于原始的 IEP 值时，失稳是由于溶液中多余的聚合物的存在。从他们的发现出发，他们研制了稳定性示意图，表明使悬浮体反絮凝所需的 PAA 量与 pH 值的函数关系。Sumita 等人研究了各种水溶性聚合物和苯甲酸衍生物对氧化铝生坯密度的影响。用苯甲酸的 NH_2 或 OH 衍生物反絮凝的料浆得到最高的密度。但是，几种其它反絮凝剂比仅仅降低 pH 值更

有效。

向浆料中加入聚合物结合剂，如聚乙烯醇(PVA)、纤维素衍生物、淀粉、乳胶、聚乙烯乙二醇等，可以提高生坯强度。通常加入结合剂导致剪切变稀作用的增大及坯体渗透性和浇注速率的降低，这是由于流体粘度 η_0 的增大和气孔中结合剂的存在导致坯体阻力系数的增大。

6.5.1.2 粘土基陶瓷体系

粘土颗粒带有电荷的原因主要是由于弱结合的碱金属或碱土金属阳离子的解吸，这些阳离子平衡了由于类质同象置换在晶体中产生的负电荷(van Olphen，1977)。因此，大多数粘土颗粒的基面在较宽的 pH 范围内带有负电荷。但是，晶体的断裂边缘的表面电势依赖于pH 值并有一个 IEP。这导致了粘土颗粒的多极性质，使得在 pH 值低于 IEP 时，边缘带正电荷而基面仍然带负电荷。所得的絮凝的"卡片"结构表现出边缘和基面之间的强烈的吸引力，这是由于范德瓦尔斯吸引力和静电引力的作用。另一方面，如果离子强度不是太高，把 pH 值提高到边缘的 IEP 以上，粘土颗粒变成反絮凝状态(Flegmann 等，1969)。在高 pH 值和高离子强度下，双电层变得太小以致于不能屏蔽范德瓦尔斯吸引力，体系絮凝为更致密的吸引的面-面结构。

· p. 180 ·

Rand 和 Melton(1977)发展了一种测定同离子高岭石边缘 IEP 的简单流变技术。边缘的 IEP 是一个取决于暴露在表面上的 SiO_2-Al_2O_3 比例的变量，它导致在不同的 pH 值反絮凝。吸附在颗粒边缘上的天然活性有机杂质也可能影响 IEP 值(Rand 等，1987；Diz 等，1990)。相反，Na 蒙脱石悬浮体在 pH 值为 4—11 的范围内没有表现出固化的趋势，这表明在该范围内不存在边缘面-基面的絮凝(Rand 等，1980)。

用于粘土基体系的聚合电解质，如 Na_2SiO_3 或 Na_2CO_3 等的阴离子团，特定吸附在粘土颗粒边缘面上的 Stern 层内，边面上的正电荷在 Stern 层内变号，IEP 漂移到低于悬浮体 pH 值。而且，阴离子能够与双电层内的多价离子形成络合物，并用 Na^+ 等单价离子取代多价离子。这将导致离子强度的有效降低，从而增大 ζ 电势和颗粒间的排斥力。

Diz 和 Rand(1990)通过流变测量研究了用硅酸钠、焦磷酸钠和丙烯酸钠对高岭石的反絮凝机理。已经表明当聚合阴离子的吸附程度增大时，边缘面 IEP 进一步向较低的 pH 值漂移。聚丙烯酸把静电作用和位阻作用结合起来，起到了最有效的反絮凝作用。

Diz 等(1990)指出吸附在球状粘土的边缘面上的有机物可以促进反絮凝作用，并作为降低边缘面 IEP 的聚合电解质。但是，在某些情况下，当有机物浓度较低时，不能帮助反絮凝，而且在高 pH 值下加强了阳离子的絮凝作用。粘土组成和有机杂质的变化，既有絮凝作用又有反絮凝作用会使合适的浇注料浆难以形成。有必要研究一种配方来平衡不同电解质的反絮凝和聚沉作用，同时适应各批料之间的粘土组成的微小变化。

长期以来，碳酸钠/硅酸钠混合物一直用作粘土体系的反絮凝剂。从上述讨论可以了解其特性。碳酸钠的作用是提高pH 值，超过边缘面的 IEP；硅酸钠也特定吸附在粘土边缘面上，降低 IEP 值。这两者都能促进反絮凝。但是，碳酸钠的使用导致较高的钠离子活度，这将趋于压缩双电层，使得反絮凝不太严重。图 6-22 给出了瓷器浆料作为 Na_2SiO_3 用量的函数的反絮凝曲线，并给出了注浆范围。

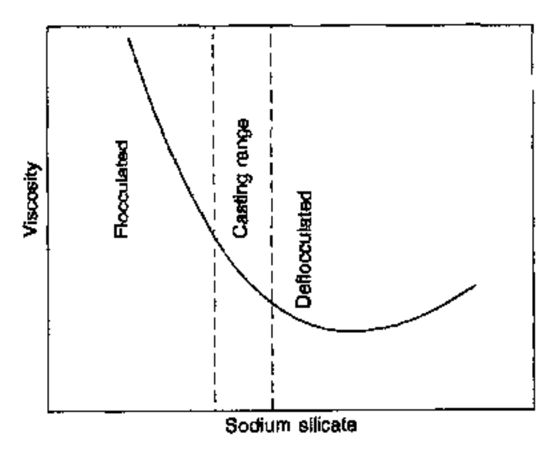


图 6-22 表示最佳注浆范围与硅酸钠用量关系的粘土基陶瓷浆料的反絮凝曲线

6.5.2 颗粒间作用力和坯体结构的控制

虽然注浆对于传统的粘土基陶瓷和高性能陶瓷都是主要的制备方法，但是，对于这两种陶瓷，良好的浇注浆料的特性在颗粒稳定程度方面明显不同，因此，浇注行为和脱模行为以及所得的生坯结构也是不同的。本节将说明注浆和坯体结构是如何受那些力的影响。首先讨论传统陶瓷。

• p.181 •

6.5.2.1 粘土基陶瓷体系

在高性能陶瓷中必须优先考虑高的生坯密度以及可控的微观结构。但由于在高度竞争的市场中传统陶瓷工业必须可靠地制造大量的产品，故其仅处于次要地位。6.1.2 节已经给出了对良好的浇注浆料和令人满意的生坯的要求。为了获得脱模后便于加工和修坯的高塑性的生坯，对于粘土基体系，要求整个坯体具有较高的保湿性能。而且，一个'合适的'的浆料应该允许各批料之间添加剂的用量和粘土物料的特性有微小的变化。如 6.5.1.2 节中所讨论的那样，对传统陶瓷来说，典型的注浆浆料是部分絮凝的(图 6-22)，并且常常含有分散剂和絮凝剂，其含量处于某种平衡。悬浮体的注浆粘度范围与体系的最小粘度值不一致，而是处于稍微高一点的粘度值。这是由于需要某种程度的絮凝以防止尺寸大于胶体粘土颗粒的填料和助熔剂颗粒的沉淀。并且，如下所述，通过使浆料不完全絮凝，可以获得较高的注浆速率并使生坯中保留一定的塑性。如 6.4 节讨论的那样，由于浆料略微不稳定，所以得到的生坯微观结构具有高于反絮凝态的气孔率，某些气孔尺寸近似于团聚体尺寸。这种浆料中空隙度的控制使得生坯的阻力系数得以控制。较大的气孔也使得脱模后生坯的水分能够较迅速地重新分配。生坯具有较高的塑性并且表现出良好的修坯和加工性能(Funk，1984)。

另一方面，如果粘土基注浆浆料完全反絮凝，由于以小的气孔尺寸为特征的致密坯体的高阻力系数，注浆速率将会降低。坯体是脆性的，并且具有胀流性，从而使修坯非常困难。同时还阻碍脱模。

6.5.2.2 先进陶瓷体系

用可固化成密度高且均匀的生坯的浆料可以制备高性能陶瓷，因为在没有晶粒异常长大的条件下高且均匀的生坯密度是烧结达到理论密度必不可少的基本条件。通常通过在反絮凝曲线上的粘度最小值处或接近该最小值处制备料浆来达到这个目的。

• p.182 •

Fennelly 和 Reed(1972a，b)系统地研究了压滤力学与浆料稳定性的函数关系，比较了使用不同的聚合电解质添加剂的三种水基氧化铝浆料。对于恒定的压力，注浆速度随稳定程度的增大而降低。此外，通过其恒定的阻力系数实验表明，由稳定的浆料固化得到的滤饼在压力大于 0.69MPa 时是不可压缩的(对比：典型的石膏模的吸水压力约为 0.1—

0.2MPa)。相反，絮凝的体系是可压缩的，并且随着压力增大，坯体阻力增大，注浆速率降低。

Lange 及其合作者最近对于高效率的压滤过程以一种新的范例为出发点，研究了短程排斥溶剂化力。他们在 pH<IEP 的情况下，在水中稳定了 Al_2O_3 和两相的 Al_2O_3-ZrO_2 粉末(Chang 等，1991)，最近又稳定了 Si_3N_4 粉末(Luther 等，1994)，这里粉末表面带正电，并向体系内加入大量 NH_4Cl 以得到 6.2.3 节所述的短程排斥力。大概由于势能小于 10kT 左右，提出在这些条件下，陶瓷悬浮体絮凝并形成可使颗粒重新排列的弱吸引的非接触网络。使用这种方式絮凝的浆料的压滤和离心注浆实验均得到高的生坯密度，生坯密度对外加压力不敏感。并且几乎与完全反絮凝的体系得到的密度一致。此外，由于弱的絮凝网络和较高的浆料粘度，消除了在较低的固相浓度下由于沉降引起的颗粒/团块的分离。对于含有不同密度粉末的体系，或在高浓度浆料难以形成、处理和储存时，这一点是特别有用的。

据我们所知，还没有涉及高的盐浓度先进陶瓷浆料的传统注浆记载。但是似乎有必要使用大于典型的石膏模吸水力的压力来得到 Lange 及其合作者报导的高密度。并且，由于盐的迁移作用以及干燥过程中盐在坯体表面上的结晶作用，用这样高浓度盐的浆料工艺是很困难的。通过向稳定的分散体系添加非吸附的聚合物可以产生弱吸引体系，并且可能是控制固化过程的更有效的方法(Russel，1987)。

目前对采用位阻稳定的悬浮体体系研究不多。Kerkar 等(1990a，b)在苯和三氯乙烯中用聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)以及它们的共聚物稳定硅粉。在所研究的聚合物中，PMMA 和 PS-PMMA 的共聚物提供了足够的稳定作用。开始时压力注浆的坯体的阻力系数随聚合物浓度的增大而增大，然后稳定不变，表明聚合物完全覆盖了颗粒表面。成型体的生坯密度也随聚合物的浓度增大而增大，表现出明显的最大值，这可以理解为当浆料中聚合物浓度高时坯体中存在聚合物。添加的聚合物还具有作为结合剂的附加作用，从生坯强度随聚合物浓度增大而增大可以明显看出这一点。

· p. 183 ·

在采用先进陶瓷粉末的絮凝或分散的浆料压力注浆制得的高度致密的试样脱模后，会遇到一些问题。当最后部分的浆料在压滤过程中固化时，坯体上的压力梯度变为零，外加应力完全传递到滤饼上。在从压滤设备上取出时，滤饼通常表现出随时间而变化的应变松弛，坯体尺寸的增大证明了这一点。储存的弹性能的释放需要流体从滤饼的表面向内部流动，从而导致了由滤饼的渗透性决定的流体压力梯度。而且，试样的外部将会首先松弛，并导致宏观应力梯度。Lange 和 Miller(1987)发现用反絮凝的浆料浇注的滤饼产生胀流性的坯体，在高剪切速率下坯体是坚韧的，但是在低剪切速率下是软的并且是可以变形的。这给要求精密尺寸公差的试样的加工带来了严重的问题。脱模前的干燥可能是解决这个问题的一种方法。另一方面，由絮凝的浆料固化的坯体在应变松弛过程中表现出较慢的随时间而变化的裂纹形成过程，这可以通过向浆料中添加少量的结合剂解决。根据 Persson 的观点(1994)，对于已报道的压力注浆的粘土基产品，没有出现这些问题。这可能是由于粘土颗粒在生坯中产生明显的塑性。Velamakanni 等(1994)研究了从反絮凝的和絮凝的氧化铝浆料固化的滤饼的流变行为。他们把新浇注的坯体压缩到 2%的轴向应变，记录所得的应力松弛数据与时间的关系。用反絮凝的浆料成型的坯体表现出不可重现的塑性和

弹性的混合作用。这种行为的一个可能的解释是颗粒-颗粒间相互作用的混合结果：当在压缩的网络中的颗粒受到较宽范围的作用力时，只有一部分颗粒进入能量第一极小值处，而其余的颗粒仍然在DLVO曲线的排斥力一侧。其次，没有明显表面电荷的絮凝浆料所成型的坯体能够承受最高的应力。这种特性可以通过存在承受高应力的吸引颗粒的强内聚力网络来解释。最后，在添加盐的带正电荷的颗粒表面情况下所制备的弱絮凝浆料，导致坯体初始应力随盐浓度的增大而增加，但是表现为塑性，大部分应力在短时间内松弛。已经提出，这些结果与降低颗粒间吸引力的短程排斥力一致。

6.6 缺陷和微观结构的不均匀性

在注浆产品中可能出现一些特定的缺陷。这些都是由于在注浆操作过程中产生的生坯结构的不均匀性，并在某些方面与浆料的结构和性能有关。

6.6.1 针孔

针孔是由于浆料中气泡的存在而产生的，浆料中的气泡混入坯体中形成大的孔隙。通过脱气以及在随后对浆料进行的操作中避免湍流可以避免这些针孔。低粘度的浆料有利于气泡的排除，这可以通过控制固相浓度和絮凝程度来完成。某些先进陶瓷粉末，如Si或Si_3N_4等，在水分散体系中，可能会发生水解，放出氢气或氨。

• p. 184 •

6.6.2 非等轴颗粒的择优取向

非等轴颗粒的择优取向是当这样的颗粒存在于部分反絮凝或完全反絮凝的浆料中，或以高固相浓度存在于浆料中时常见的现象。片状颗粒将趋于形成定向的畴区，这些畴区在某些方向上择优排列，通常是沿平行于模型表面的方向。图6-23表示用片状颗粒制得的实心注浆氧化铝棒，在圆周形成择优取向的光学显微镜照片(Roberts，1995)。具有择优取向的坯体，其干燥和烧成收缩是各向异性的，这种不一致收缩会导致坯体中产生应力和开裂。

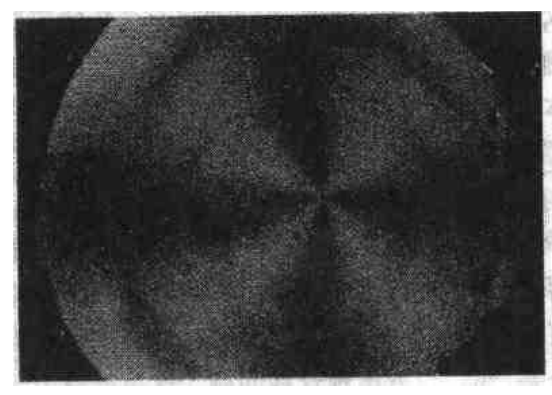


图6-23 注浆氧化铝坯体的偏光显微照片。消光图的十字轮形状表明了晶粒的圆周形取向。(Roberts，1995)

6.6.3 分层

通常由于较大颗粒的沉降，可能会发生分层现象，通过调整浆料中的絮凝程度可能得以控制。在传统领域中，一种常见的缺陷称为注斑，是由于分层和择优取向的共同作用产生的。注斑作为一个薄层产生在与模型接触的表面之下。它形成于一个薄的粘土和云母颗粒的定向层，其中的等轴的熔剂和填料颗粒已经排出。通常在烧成后，它具有比周围坯体更高的密度(Basnett 等，1961)。在把浆料浇注到模型中时，迅速形成第一层坯体；与

该层接触的浆料受到不相同的吸力，进而通过该层流动。但是，靠近接触点处，其方向迅速改变。局部的剪切应力使颗粒产生定向排列。浆料的流动性越大，这种影响越大。

6.6.4 隔线和流纹

隔线和流纹是由于起始注浆迅速而产生的另外两种的作用。在模型被充满时，起始层几乎是在瞬间形成。绕模型沿相反的方向流动然后相遇的浆料，在靠近模型表面处不均匀，因为坯体已经开始形成。在该点处便可能具有不均匀性。当进行分次注浆时，产生流纹，在排浆表面形成波浪纹(Reed,1988)。

· p. 185 ·

6.7 展 望

长期以来，注浆成型一直是陶瓷的一种重要成型和固化方法，这将一直延续到将来。但是，为了更加快速经济地生产，并可以更好地控制生坯结构，传统陶瓷和先进陶瓷均将向压滤成型的趋势发展。当需要处理非常细的粉末时，如在先进陶瓷领域的情况，这显示出明显的优点。

悬浮体中陶瓷粉末的处理极为重要，因为它通过控制颗粒间的作用力，可以得到高均匀性的生坯。可以促进混合并系统地改变堆积特性。近年来，通过仔细研究准确表征胶体的(数学)模型，对胶体现象的理解已经取得明显进步。这些概念开始应用于具有工业意义的陶瓷体系，但是还有许多工作要做。在不远的将来，可能通过更好地理解使用聚合物稳定剂来控制颗粒间作用力以及生坯结构，我们将会看到胶体工艺控制的改进。应用静电稳定作用的情况将会变少，因为双电层会对非常细的粉末的有效颗粒体积分数的增加有明显影响。

本章中，描述了胶体化学中最重要的一些概念，给出了悬浮体流变学的一些现代理论，并讨论了它们在控制和监测注浆/压滤浆料中的作用。

6.8 参 考 文 献

Adcock, D. S., McDowall, I. C. (1957), *J. Am. Ceram. Soc. 40*, 355–362.

Aksay, I. A., Schilling, C. H. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 9: *Forming of Ceramics*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 85–93.

Andreasen, A. H. M., Anderson, I. (1930), *Kolloid Z. 50*, 217–228.

Anderson, P. J., Murray, P. (1959), *J. Am. Ceram. Soc. 42*, 70–74.

Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K. (1989), *An Introduction to Rheology*. Amsterdam: Elsevier.

Basnett, D., Roberts, E. W., Ashley, M. (1961), *Research Paper No. 497*. London: The British Ceramic Research Association.

Buscall, R., Goodwin, J. W., Ottewill, R. H., Tadros, T. F. (1982), *J. Colloid Interface Sci. 85*, 78–86.

Buscall, R., Mills, P. D. A., Yates, G. E. (1986), *Colloids Surf. 18*, 341–358.

Buscall, R., Mills, P. D A., Goodwin, J. W., Lawson, D. W. (1988), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 84*, 4249–4260.

Buscall, R., McGowan, I. J., Mumme-Young, C. A. (1990), *Faraday Discuss. Chem. Soc. 90*, 115–127.

Bushnell-Watson, Y. M. (1983), *The Sedimentation, Rheological and Filtration Characteristics of Magnesium Hydroxide and Other Suspensions, Ph. D. Thesis*. Sheffield: Dept. of Engineering Materials, The University of Sheffield.

Carman, P. C. (1956), *Flow of Gases Through Porous Media*. London: Butterworth.

Cesareno III, J., Aksay, I. A. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 1062–1967.

Chang, J. C., Velamakanni, B. V., Lange, F. F., Pearson, D. S. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2201–2204.

Chen, M., Russel, W. B. (1991), *J. Colloid Interface Sci. 141*, 564–577.

Collyer, A. A., Clegg, D. W. (Ed.) (1988), *Rheological Measurement*. London: Elsevier.

Cooper, C. F., Miskin, S. F. A. (1965), *Proc. Br. Ceram. Soc. 3*, 135–154.

Dal, P. H., Berden, W. J. H. (1968), *Sci. Ceram. 4*, 113–131.

Dal, P. H., Deen, W. (1958), *6th International Ceramic Congress*. Wiesbaden: DKG, pp. 219–244.

Derjaguin, B. V., Landau, L. D. (1941), *Acta Physiochim. URSS 14*, 633–652.

Dinger, D. R., Funk Jr., J. E., Funk, J. E. (1982), *13th Annual Meeting of the Fine Particle Society*. Chicago: The Fine Particle Society.

Diz, H. M. M., Rand, B. (1990), *Br. Ceram. Trans. J. 89*, 77–82.

Diz, H. M. M., Rand, B., Inwang, I. B. (1990), *Br. Ceram. Trans. J. 89*, 124–129.

Dullien, F. A. L. (1992), *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. San Diego: Academic Press.

Everett, D. H. (1988), *Basic Principles of Colloid Science*. London: Royal Society of Chemistry.

Fennelly, T. J., Reed, J. S. (1972a), *J. Am. Ceram. Soc. 55*, 264–268.

Fennelly, T. J., Reed, J. S. (1972b), *J. Am. Ceram. Soc. 55*, 381–383.

Ferry, J. D. (1980), *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: John Wiley.

Firth, B. A. (1976), *J. Colloid Interface Sci. 57*, 257–265.

Firth, B. A., Hunter, R. J. (1976a), *J. Colloid Interface Sci. 57*, 248–256.

Firth, B. A., Hunter, R. J. (1976b), *J. Colloid Interface Sci. 57*, 266–275.

Flegmann, A. W, Goodwin, J. W., Ottewill, R. H. (1969), *Proc. Br. Ceram. Soc. 13*, 31–45.

Frens, G., Overbeek, J. Th. G. (1972), *J. Colloid Interface Sci. 38*, 376–387.

Fries, R. (1994), Unpublished results. Leeds: School of Materials, The University of Leeds.

Funk, J. E. (1984), in: *Advances in Ceramics* Vol. 9: *Forming of Ceramics*. Columbus, OH: American Ceramic Society, pp. 76–84.

Gebhardt, J. E., Fuerstenau, D. W. (1983), *Colloids Surf. 7*, 221–231.

Hampton, J. H. D., Savage, S. B., Drew, R. A. L. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 1040–1045.

Hampton, J. H. D., Savage, S. B., Drew, R. A. L. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 2726–2732.

Hoffmann, R. L. (1972), *Trans. Soc. Rheol. 16*, 155–173.

Horn, R. G. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 1117–1135.

Hunter, R. J. (1987), *Foundations of Colloid Science*, Vol. 1. Oxford: Oxford University Press.

Hunter, R. J. (1981), *Zeta Potential in Colloid Science*. New York: Academic Press.

Johansen, P. G., Buchanan, A. S. (1957), *Aust. J. Chem. 10*, 398–403.

Kendall, K. (1988), *Mater. Forum 11*, 61–70.

Kerkar, A. V., Henderson, R. J. M., Feke, D. L. (1990a), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2879–2885.

Kerkar, A. V., Henderson, R. J. M., Feke, D. L. (1990b), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2886–2891.

Krieger, I. M. (1972), *Adv. Colloid Interface Sci. 3*, 111–136.

Krieger, I. M., Dougherty, T. J. (1959), *Trans. Soc. Rheol. 3*, 137–152.

Krieger, I. M., Eguiluz, M. (1976), *Trans. Soc. Rheol. 20*, 29–45.

Kruyt, H. R. (1952), *Colloid Science*, Vol. 1. Amsterdam: Elsevier.

Lange, F. F. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 83–89.

Lange, F. F. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 3–15.

Lange, F. F., Miller, K. T. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 1498–1504.

Lange, F. F., Davis, B. A., Wright, E. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 66–69.

Li, J., Rand, B. (1984), *Br. Ceram. Trans. J. 83*, 186–

190.
Low, P. F. (1961), *Adv. Agron. 13*, 269–327.
Luther, E. P., Kramer, T. M., Lange, F. F., Pearson, D. S. (1994), *J. Am. Ceram. Soc. 77*, 1047–1051.
Meakin, P. (1988), *Annu. Rev. Phys. Chem. 39*, 237–267.
Michaels, A. S., Bolger, J. C. (1962), *Ind. Eng. Chem. Fundam. 1*, 153–162.
Michaels, A. S., Baker, W. E., Bixler, H. J., Vieth, W. R. (1967), *Ind. Eng. Chem. Fundam. 6*, 25–40.
Napper, D. H. (1983), *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. New York: Academic Press.
Nikumbh, A. K., Schmidt, H., Martin, K., Porz, F. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 3649–3656.
Parks, G. A. (1965), *Chem. Rev. 65*, 177–198.
Parks, G. A., de Bruyn, P. L. (1962), *J. Phys. Chem. 66*, 967–973.
Pashley, R. M. (1981), *J. Colloid Interface Sci. 83*, 531–546.
Pashley, R. M., Israelachvili, J. N. (1984), *J. Colloid Interface Sci. 97*, 446–455.
Pasto, A. E., Neil, J. T., Quackenbush, C. L. (1984), in: *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. New York: Wiley, pp. 476–489.
Persson, M. (1994), in: *Surfactant and Colloid Chemistry in Ceramic Processing*. New York: Marcel Dekker, pp. 279–307.
Persson, M., Hermansson, L., Carlsson, R. (1983), in: *Ceramic Powders*. Amsterdam: Elsevier, pp. 735–742.
Prestidge, C., Tadros, T. F. (1988), *Colloids Surf. 31*, 325–346.
Pugh, R. J. (1994), in: *Surfactant and Colloid Chemistry in Ceramic Processing*. New York: Marcel Dekker, pp. 127–193.
Rand, B., Melton, I. E. (1977), *J. Colloid Interface Sci. 60*, 308–320.
Rand, B., Diz, H. M. M., Li, J. J., Inwang, I. B. (1987), *Sci. Ceram. 14*, 231–236.
Rand, B., Pekenc E., Goodwin, J. W., Smith, R. W. (1980), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 76*, 225–235.
Reed, J. S. (1988), *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York: Wiley.
Roberts. E. W. (1995), Private communication.
Russel, W. B. (1987), *The Dynamics of Colloidal Systems*. Wisconsin: The University of Wisconsin Press.
Russel, W. B., Saville, D. A., Schowalter, W. R. (1989), *Colloidal Dispersions*. Cambridge: Cambridge University Press.
Safran, S. A., Webman, I., Grest, G. S. (1987), *Phys. Rev. A 32*, 506–511.
Scheidegger, A. E. (1974), *The Physics of Flow Through Porous Media*. Toronto: University of Toronto Press.
Seaton, A. A., Glandt, E. D. (1987), *J. Chem. Phys. 86*, 4668–4677.
Smith, P. A., Haber, R. A. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 290–294.
Smith, P. A., Kerch, H., Krueger, S., Long, G. G., Keller, J., Haber, R. A. (1994), *J. Am. Ceram. Soc. 77*, 1777–1782.
Sonntag, R. C., Russel, W. B. (1987), *J. Colloid Interface Sci. 116*, 485–489.
Sumita, S., Rhine, W. E., Bowen, H. K. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2189–2196.
Tadros, Th. F. (1989), *Prog. Colloid Polym. Sci. 79*, 120–127.
Tiller, F. M., Tsai, C. D. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 882–887.
van Olphen, H. (1977), *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. New York: Wiley.
Velamakanni, B. V., Lange, F. F. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 166–172.
Velamakanni, B. V., Chang, J. C., Lange, F. F., Pearson, D. S (1990), *Langmuir 6*, 1323–1325.
Velamakanni, B. V., Lange, F. F., Zok, F. W., Pearson, D. S. (1994), *J. Am. Ceram. Soc. 77*, 216–220.
Verwey, E. J. W., Overbeek, J. Th. G. (1948), *The Theory of Stability of Lycophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier.
Walker, E. G., Dinsdale, A. (1959), in: *The A. T. Green Book*. Stoke on Trent, U.K.: British Ceramic Research Association, pp. 142–150.
Walters, K. (1975), *Rheometry*. London: Chapman & Hall.
Walters, K. (Ed.) (1980), *Rheometry: Industrial Applications*. New York: Wiley.
Wiese, G. R., Healy, T. W. (1974), *J. Colloid Interface Sci. 51*, 427–433.
Woutersen, A. T. J. M., de Kruif, C. G. (1991), *J. Chem. Phys. 94*, 5739–5750.
Yates, D. E., Levine, S, Healy, T. W. (1974), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 70*, 1807–1818.
Yoon, R. H., Salman, T., Donnay, G. (1979), *J. Colloid Interface Sci. 70*, 483–493.

一般阅读资料

Aksay, I. A., Schilling, C. H. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 9: *Forming of Ceramics*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 85–93.
Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K. (1989), *An Introduction to Rheology*. Amsterdam: Elsevier.
Everett, D. H. (1988), *Basic Principles of Colloid Science*. London: Royal Society of Chemistry.
Funk, J. E. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 9: *Forming of Ceramics*. Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 76–84.
Goodwin, J. W. (1990), *Am. Ceram. Soc. Bull. 69*, 1694–1699.
Horn, R. G. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 1117–1135.
Hunter, R. J. (1987), *Foundations of Colloid Science*, Vol.1. Oxford: Oxford University Press.
Hunter, R. J. (1981), *Zeta Potential in Colloid Science*. New York: Academic Press.
Kruyt, H. R. (1952), *Colloid Science*, Vol. 1. Amsterdam: Elsevier.
Lange, F. F. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 3–15.
Parks, G. A. (1965), *Chem. Rev. 65*, 177–198.
Pugh, R. J., Bergström, L. (Ed.) (1994), *Surfactant*

and Colloid Chemistry in Ceramic Processing. New York: Marcel Dekker.
Reed, J. S. (1988), *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. New York: Wiley.
Russel, W. B. (1987), *The Dynamics of Colloidal Systems*. Wisconsin: The University of Wisconsin Press.
Russel, W. B., Saville, D. A., Schowalter, W. R. (1989), *Colloidal Dispersions*. Cambridge: Cambridge University Press.
Tadros, Th. F. (1985), *Chem. Ind. 4*, 210–218.
Tiller, F. M., Tsai, C. D. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69*, 882–887.
Walters, K. (1975), *Rheometry*. London: Chapman & Hall.

7 流延成型

Hans Hellebrand
Siemens AG, Zentralabteilung Forschung und Entwicklung, Munich, Germany
(杨金龙译　樊启晟校)

目　录

符号与缩语表

D	干燥带的厚度
d, d_1, d_2	粉末颗粒直径，d_1：d 的最小值，d_2：d 的最大值
d_{50}	颗粒尺寸分布的中位径(50%累积频率曲线对应的尺寸)
$E_T(30)$	溶剂(kJ/mol)的经验极性参数
G_e	由于粘结剂排除所造成样品带的失重
G_p	粘结剂排除后样品带的重量(陶瓷粉体的重量)
h	流延头的间隙高度
j_c	超导体的临界电流密度
L	流延间隙的长度
p_{cap}	毛细管压力(正值和负值)
Δp	流延头间隙压差
pH_{iep}	等电点(ζ 电位等于零)的 pH 值
pH_{ZPC}	零电荷点(无净电荷)的 pH 值
r	模拟毛细管半径
$s=f(d)$	颗粒直径 d 的分布函数
T_c	超导临界温度
T_g	聚合物的玻璃转变温度
V	样品带的几何体积
V_a	由范德瓦尔斯吸引力所引起的相互作用势能
V_T(静电)	相互作用排斥静电势能
V_T(空间)	相互作用排斥位阻势能
v_p, v_b, v_g	分别为生带中的粉料，粘结剂和气体的体积百分数
v_0	流延和基带的相对速度
dv/dx	浆料的剪切速率
$W_{S/V}, W_{S/L}$	分别为被它本身的蒸气或一种液体包围的固体颗粒的表面自由能
w	颗粒表面每单位面积的表面自由能
α	流延片的干燥收缩的因子
γ	固体和液体每单位长度的表面张力
$\gamma_{S/V}, \gamma_{S/L}, \gamma_{L/V}$	分别为相对于固/气、固/液和液/气接触的每单位长度的表面张力
δ	固液接触角
ζ	相对于浆料母液中带电颗粒的电势(zeta 电位)

η	浆料粘度
η_0	有机体系的粘度
η_{rel}	相对粘度(η/η_0)
ρ	陶瓷体材料的比密度
ρ_p	陶瓷粉体颗粒的结晶比密度
ρ_b	干燥粘结剂薄膜的比密度
τ	浆料体系的剪切应力
A^-	电解质阴离子
BBP	丁(基)-苄(基)邻苯二甲酸酯
BET	由气体等温吸附确定的固体比表面积测量方法(由 Brunauer,Emmett,Teller 提出的)
CLA	中心线平均高度(定义见 7.2.1.3 节)
c. m. c.	临界微胞浓度
CVD	化学气相沉积
C^+	电解质阳离子
DBP	邻苯二甲酸二丁酯
DLVO	分散静电稳定理论
DOP	邻苯二甲酸二辛酯
ESA	电动声分析,用于测量ζ电位
IC	集成电路
LSI	大规模集成
Me	晶格中的金属离子
MEK	甲基-乙基酮
MW	分子量
MCFC	熔融碳酸盐燃料电池
PCD	颗粒电荷探测器
PEG	聚乙二醇
PEMA	聚乙烯异丁烯酸酯
PVA	聚乙烯醇
PVAc	聚乙酸乙烯酯
PVB	聚乙烯醇缩丁醛
PMAA	聚甲基丙烯酸酯
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯
PTFE	聚四氟乙烯
PZT	锆钛酸铅陶瓷
SEM	扫描电子显微镜
SOFC	固体氧化物燃料电池
TASA	从尺寸分布计算而得的总表观表面积

7.1 引　　言

陶瓷技术使我们能够开发出多种晶体材料的性能，方法是通过成型最适于解决现有问题的元件或部件。例如在两个主要的电子陶瓷市场中所需求的平整且薄的陶瓷片，即电子基片和多层电容器，就是采用各种严格的工艺技术生产出来的。通常选择技术的主要标准包括生产成本，给定工艺的现有熟练程度，乃至是否可得到适用的设备。

如文献所述，表 7-1 列出了生产陶瓷薄片的市场中竞争的主要工艺，以及它们的某些应用的特点和在平面薄片生产中的典型应用(Fukuura 和 Hirao，1989；Hyatt，1986；Mistler，1991)。不常用于该目的的其它方法在这里只略提一笔，例如注射成型、喷涂和等静压(Prasad，1982)，组合的方法如挤制＋压延成型(Schat，1970)。

表 7-1　制造薄陶瓷层的工艺

工　艺	特　征	应　用
干压成型	堆积因子高，粘结剂含量低，成本低，表面粗糙，密度波动，气孔大小不一	适于小面积不可弯曲的片层厚度＞250μm
注浆成型	不含粘结剂，大面积，可能成型弯曲和某种结构的表面，显微结构均匀。 浆料必须分散稳定，只适合于分批操作，不会造成分层，注浆速率低	适于不能弯曲的单层结构厚度＞100μm
挤出成型＋压制	无沉降和分层，连续化工艺，自支撑片层，表面光滑 粘结剂的含量高，长度/侧面收缩不一，易翘曲，磨损大	适于有限宽度的可弯曲片层的大量生产 厚度(40)100—1500μm
干粉旋压(roll campaction)	堆积因子高，粘结剂含量低，无沉降，自支撑片层，厚度均一性差，工艺成本较高，厚度变化困难	适于标准厚度的可弯曲片层的大量生产 (厚薄膜基片) 厚度：3—30(100)μm
丝网印刷	结构层较薄，表面比较光滑 一般不连续，面积小，特殊油墨体系，粘结剂含量高	适于单层或多层结构的优先厚薄膜技术
电泳沉积	无需粘结剂，可形成某种结构层 要求细粉的稳定浆料，不连续工艺，没有自支撑带	适于整体面积的涂层 (基片) 厚度＜150μm
流延成型	堆积因子适中，水基和有机基组分可能连续化生产，表面光滑，小批量和大批量均可，自支撑带 粘结剂含量较高，浆料组成复杂，需要干燥和脱脂	适于单层和多层技术的可弯曲的带 适于小型和大型设备 厚度 10—1000μm

与这些主要的传统陶瓷成型方法相比较，流延成型是一种比较新的技术，本世纪 40 年代它首先被用于生产陶瓷片层电容器(Howatt 等，1947)。在 1952 年的一项专利中，明确地将之与众所周知的注浆成型方法联系起来，在注浆成型中溶剂是通过多孔石膏模的吸收而排除掉(Howatt，1952)。目前所指的“流延成型”有了很大的进步。今天它的确是一

个在高技术陶瓷中被人所接受的高精度方法。

流延成型可被定义为一种工艺,即将陶瓷粉料、粘结剂和溶剂的混合料浆倾倒或浇注在一个平面基体上,均匀铺展,溶剂随后挥发。这种工艺过程可通过图 7-1 的工艺流程图来描述。由此制备出含有陶瓷颗粒及粘结剂的"生坯带"。其形状实际上是二维的,即极薄的片或板。

• p. 193 •

料浆性能与调和漆与清漆极为相近。事实上,按照组分而言流延的料浆和油漆的料浆主要不同在于流延料浆中粉料含量应尽可能的高。在涂料和油漆中的颜料的含量在满足性能要求的前提下尽可能低。

从表 7-1 的不同工艺的特点相比较可以发现,所有描述的技术中,流延成型可以提供一个最宽的厚度范围和最薄的自支撑层。关于溶剂和粘结剂的使用没有极本限制。它可以建成生产大量薄带的连续工艺线或者建成一种小型不连续的实验室线,该实验室线可用来作为成本-效果分析。在过去 10 年中出版的大量文献中表明这种方法的重要性和相关问题的复杂性。它在陶瓷技术的不同领域中的多种应用导致许多特殊的需要,例如有关粉体和料浆的制备、流延工艺及设备、生带的性能等。

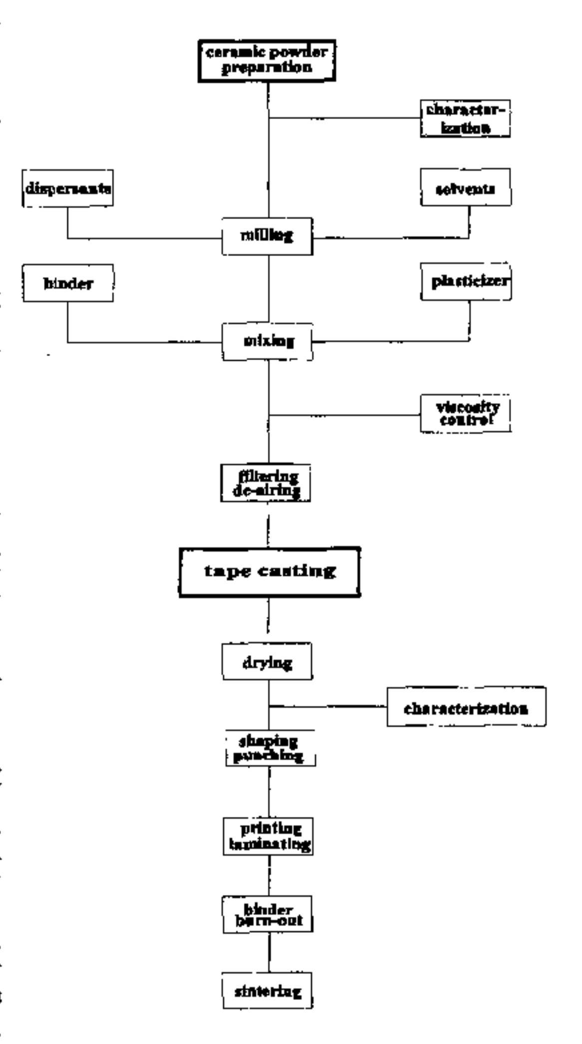


图 7-1　陶瓷片基元件的总生产流程图

• p. 194 •

本章开头论述了陶瓷薄片的各种应用类型,接下来的部分将论述使用流延成型方法制造陶瓷薄片的不同方面。

7.2　应用及其需求

表 7-2　陶瓷流延片的应用

使用领域	应用实例
单层	电容器,压电薄膜,基板
多层叠层	电容器,压电传感器,基板
特殊元件	多孔结构过滤器,催化剂和燃料电池 梯度结构材料,用于压电和超导材料的具有颗粒择优取向的带

表 7-2 仅列出了最普通的陶瓷片的应用,并且按照其使用领域将它们进行分类。这些清楚地表明具有标准化特征的流延片的单一均匀的类型不能满足所有最终的需求。因而,流延片必须具有可变的性能范围,从而能够选择一种理想的类型以适于其功能化的要求(Ettre 和 Castle,

1972)。

这一节是叙述在生带中要求的和其使用领域内的特点所导致的特殊性能。同时也提出一种简单方法来描述它们的特点和确定其结构的差异。

7.2.1 陶瓷单层

这部分包括:流延生带在随后的烧结过程中直接致密化而生产薄的、平面的、光滑的非结构元件的各种应用领域。在这个单层技术中有机组分的主要作用是保证最佳的流延工艺条件和提供尽可能高的生坯密度和烧结活性的均匀的流延带。由于生带对进一步的工艺步骤而言不必有柔性和塑性,在这种生带中粘结剂的含量可降至最小,并且可以按照其它条件例如制造成本和环境因素来选择粘结剂系统的类型(水基的或有机基的)。实际上,在烧结前有机组分应该提供足够的强度和允许生带运输的尺寸稳定性。除了这些一般的因素之外,还必须考虑与这种单层陶瓷的许多特殊应用相关的某些特性。

7.2.1.1 薄片电容器

由于制备过程简单(Goodmann,1986),流延陶瓷片首先用作陶瓷薄膜独层电容器(Howatt 等,1947)和真空管垫片(Thompson,1963)。就指定领域的元件面言,电容与介电材料的厚度成反比,因此制造厂商探索使用尽可能最薄的片。然而随着厚度的减小有两个严重的障碍:

• p. 195 •

第一,这样简单、极便宜的电容器必须生产为大面积的片(例如 150mm×150mm),只有整片被烧结和极化后,再分割成单一的小电容器(图 7-2)。由于烧结后的陶瓷带的脆性使面积大而薄的板的运输复杂化,于是厚度的减小限制到大约 100—200μm。

第二,如果电场强度升至 3kV/mm 或者更高,陶瓷材料的击穿和电性能的降低很可能发生。这种影响特别显著,因为在高效生产线中,这些电容器通常一直极化到边缘,使边缘更可能发生短路。

由于这些原因,用作更高电容值的较薄带主要用于多层技术中,这部分将在 7.2.2 节

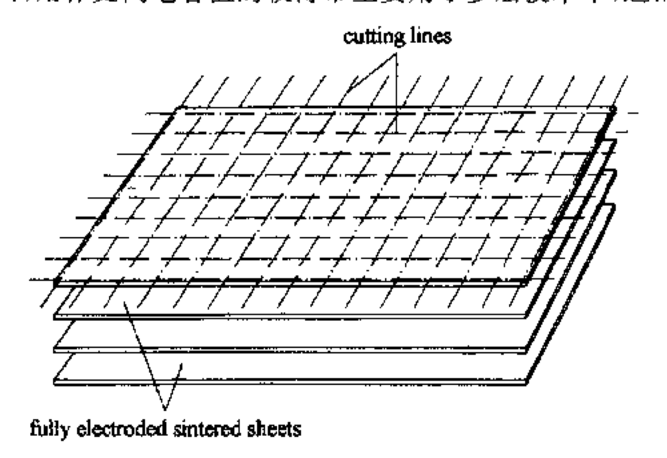


图 7-2 薄片电容器产品。通过切割一批烧结的和极化的大面积的薄陶瓷片来生产单个电容器片

中叙述。

为了避免在烧结过程中生带片的弯曲，将大约30 50片生带堆叠起来，层与层之间用经过预烧和研磨过的同种粉料或者其它惰性粉料隔离开。这种填入的粉料可防止层间的反应，并且烧成后，层与层之间容易分离。随后这些片通过浸渍、喷涂或蒸发来极化，并且重新集合放在涂有石蜡的板上以便切割。使用金刚石圆片锯进行切割证明是一种切割具有确定的电容值的电容器的有效方法。

从这些特点来看，可以得到单层电容器带性能的某些必要指标。它们应该没有裂纹和缺陷，整个表面上密度高且均匀，即使有翘曲和变形也是很小，在整批产品中厚度公差很小。

7.2.1.2 压电和电致伸缩单层

压电薄层用于传动器领域，如扩音器振动片、蜂鸣器、超声清洗器或者可曲波导管元件。这种单层平面结构可制成各种几何形状(厚的、薄的、圆的、方的或者圆环状的)。如果用于电子模拟的话，会产生小的非常快的位移，或者，反之电场将产生一个机械应力的信号。

位移或者驱动电信号的方向与陶瓷元件内的最终残余极化有关。这是通过所谓极化工艺建立的，极化工艺使得随机分布的铁电畴大部分与施加电场的方向一致。在极化场(伸长)方向和垂直(收缩)方向，这种自身极化总是与膜的几何变形有关，而这种变形不会导致薄板的翘曲和变形。

• p.196 •

因此对这种应用而言要求完全平的、均匀的、致密的和非织构的烧结层，这也可以作为影响所使用的生带质量的一个标准。在烧结前就可以获得这些性能，方法是既可以用高标准的流延工艺，也可以用生带的精细压制工艺(Prasad 和 Panchapakesan，1982)。Bigges等人1978年提出了这种"流延后再压制"的方法(1979)。这种方法可以与多层技术中叠层期间所发生的效果相比较(见7.2.2部分)。

通常这种压电激活膜粘接一层惰性材料(陶瓷、金属等)层，形成所谓的弯曲单元，如图7-3所示。如果激活部分被电子模拟，那么在微米级范围的非常小的位移可以增大20倍和40倍(例如可用于压电开关元件)。这种位移增加的原理在温度控制双金属开关中是非常普遍的。很显然，大约100—200μm的厚度，也常有几个厘米范围大的横向尺寸，无缺陷成型这种混合层状的物质的需要绝对平整且无织构的、表面非常光滑的成膜的生产工艺。

因此烧结通常在堆积式的装置中和在适当承重载荷的条件下进行，并使用非常细的粉末作为隔离层(Brewer，1990)，正如在单层电容器部分中所述的那样。

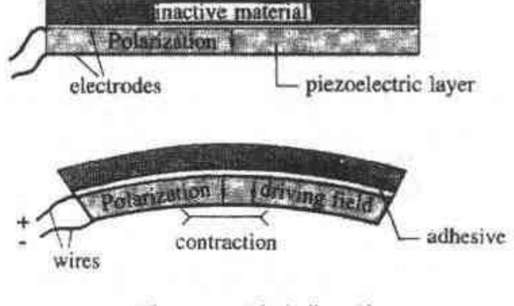


图7-3 压电弯曲元件

7.2.1.3 电子基片

流延成型在过去的十年中用于厚膜和薄膜的基片的生产，它的众多进步已被效仿和宣传

(Shanefield 和 Mistler,1971)。用流延成型基片——主要是 Al_2O_3 基片——0.2—1mm 的厚度范围,目前是一种标准批量的生产工艺,具有非常重要的意义。由于用厚膜技术开发具有较高耐热性能和化学惰性基片的迫切要求,其价格尽管较高,但陶瓷基片相对于高分子和玻璃而言仍是主流。同时,电子基片的质量大幅度地提高,甚至导致今天在同一个基片上综合使用厚膜和薄膜技术,形成混杂的集成电路(Belosi 等,1981;Ziegler,1986)。

各种工艺步骤所要求的许多必要条件都包括在这些技术中。例如,就丝网印刷来说,足够平滑的基片要求 CLA 值≈0.5μm(中心线平均高度=矩形的高度,该矩形的面积等于由基片轮廓的平均线计算得出的轮廓峰面积)和中等的力学强度(≈500MPa),同时在烧成过程中,粘结和施釉要求耐化学侵蚀和耐高温(≈1000℃)。为了确保定位孔和(引线)通路的精确穿刺,未烧的生带应该有良好的尺寸稳定性。同时收缩率的偏差应该最小(在一片和成批的总面积中为 0.1%—0.5%),以便有利于使用自动控制设备。

· p. 197 ·

在薄膜技术中,例如钽和氮化钽线路板,要求非常光滑的表面。非常低气孔率(<0.5%)的细晶粒(≈0.5μm)氧化铝基板可得到小于 0.1μm 的 CLA 值(Mistle 等,1974),并可能达到 0.02μm,于是在"烧成"状态下也有可能使用基板(Mistle 等,1974;Cooper 等,1987)。由于导体和电阻材料直接蒸发或溅射到基片表面,并通过光刻技术切割,因此可以避免高成本的抛光步骤(Feil,1986)。

最后,较高频应用必需有较低的介电常数和损耗,同时大规模集成电路(LSI)产生的热量需要通过高热导率的材料传递到周围的环境(Schwartz,1988)。因此,像 BeO(Lynch 等,1989),AlN(Brunner,1988;Descamps 等,1994)或莫来石(Chartier 和 Boch,1988;Fiori 和 De Portu,1986)的材料已被引入基片并已影响了基片制备工艺,主要是由于这些粉末的特殊化学性质所致(见 7.3.1 部分)。

7.2.2 多层部件

陶瓷多层技术开发的主要驱动力是对电子元件极小化的持续不断的需求,就陶瓷片结构而言,它往往与层厚度的减小密切相关。

这种发展趋势受到这种独特的自支撑元件的脆性和低强度的限制。所谓多层技术已取得了高水平,尤其表现在两个主要方面,即电容器和基片,集成程度越高就要求用于单位电容或者用于铅技术的先进节省空间的十字接头的面积越小。为了研制一个用于高温领域的重量轻、体积小的陶瓷电容器,Howatt 等人首先提出这种方法(1947),随后 Stetson 和 Schwartz(1961)将它开发成一种工业化生产的方法。

同时,在陶瓷带应用的几乎所有的其它领域都在使用这种多层技术(Prasad,1988;Boch 和 Chartier,1988)。已研制出小驱动电压的压电马达(Wersing 等,1986b)、高温陶瓷燃料电池以及多层基片可变电阻(Utsumi,1991)。其它用于高强度和高韧性基片的混杂复合结构是这种技术应用的进一步例子,例如电感器(Takaya 等,1990)、热交换器(Heinrich 等,1987a,b)、光电太阳能电池(Fiori 和 De Portu,1986)、ZrO_2-Al_2O_3 叠层复合材料(Besson 等,1987;Boch 等,1986)。

为了成型具有特殊结构性能的独石复合材料,多层的生产工艺是将堆积好的陶瓷生片用热压叠层。因此,除了在下面的部分中论述多种的需求之外(Prasad,1982),还要求单

个带具有足够的封接性能。

·p.198·

多层技术主要用于制备由陶瓷和金属电极组成的混杂结构复合材料。为了确定适合于这种技术的陶瓷片所要求的性能，首先将考虑采用在模具中通过运用适当的压力和热量，将两个松散的陶瓷生片叠层的这一最基本的工艺。而后，再处理由混杂结构组成的多层材料所引起的特殊问题。

7.2.2.1　生带的叠层

根据三种不同组分的比体积分数：陶瓷粉末颗粒(v_p,Vol%)、颗粒周围聚合物粘结剂形成的无机薄膜(v_b,Vol%)和由剩余溶剂和空气造成的孔洞(v_g,Vol%)，可以定义生带的结构(Chartier 和 Bruneau,1993)，其中 $v_p+v_b+v_g=1$。就理想的层结构而言，两个相邻层之间的界面经压制后不能觉察出来，例如在横断面上所有组分在两个表面的过渡区和片内部应该均匀分布(图 7-4)。

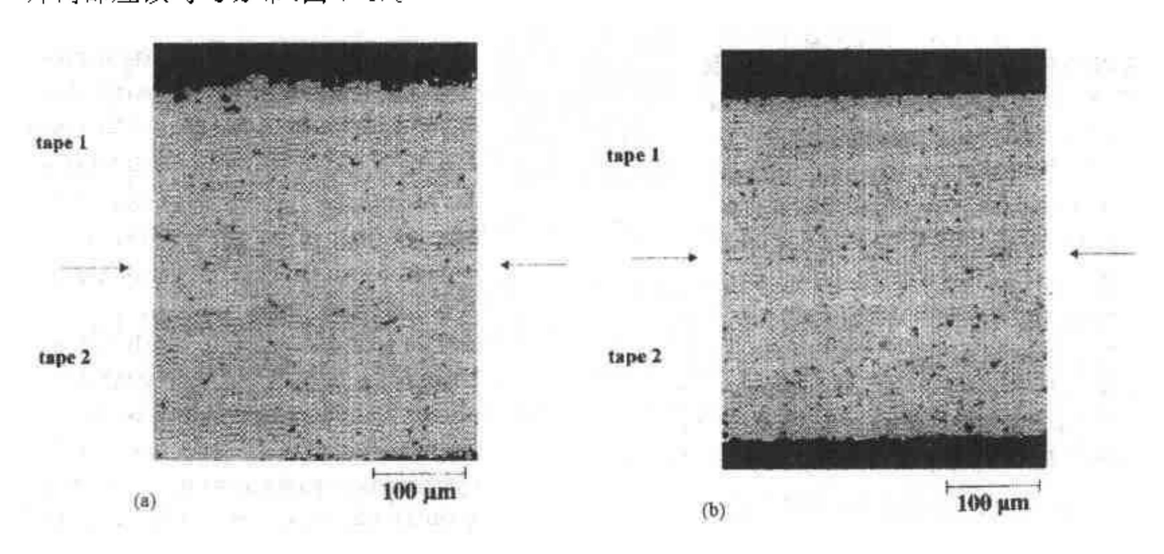
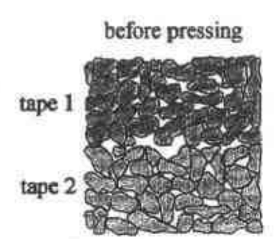


图 7-4　两个叠层片之间的横断面图

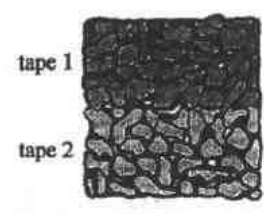
叠层之后不应该看到界面(a)。不充分的叠层表明有线缺陷(b)。如果带之间的连接不是通过粘接(sticking)或胶接(gluing)完成，这种理想的叠层只能通过在效果上可与之相比的连接(joining)或焊接(welding)而实现。在相互接触的流延片表面的单个颗粒在接近表面的薄区域必须能移动和相互穿插，使流延片的显微表面光滑，并且形成均匀的组分。使用足够数量的热塑性粘结剂保证颗粒的可迁移性，从而获得所希望的结合效果，但是粘结剂的数量又不能太多，以致于没有足够的残留气体空间(v_g)，使得通过颗粒重排达到所要求的密度(Utsumi,1991;Gardner and Nufer,1974)。在这种情况下，施加间接的静压力将仅仅产生很小的致密化，而没有产生进一步颗粒重排的驱动力。

·p.199·

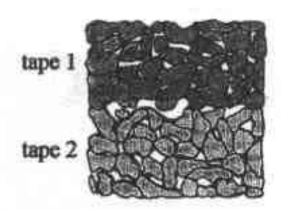
粘结剂含量和气体的体积分数的这两种限制条件对发生在流延带接缝中或其附近的工艺的影响在图 7-5 中示意地描绘出，并且与最佳生带组成的情况形成对照。事实证明仅仅在这种最佳情况下，粘结剂排除之后带之间的这种界面将是看不到的。在其它两种情形下，界面层或多或少有大气孔出现，并且在烧结过程中不易消除。




(a) very low binder content v_b and very high gas volume v_g




(b) very high binder content v_b and very low gas volume v_g




(c) optimum binder content v_b and optimum gas volume v_g

图 7-5　叠层期间两个陶瓷生片的界面示意图。当粉末颗粒的堆积大致保持常数时，三种含有不同粘结剂体积分数(v_b)，因而有不同的气体体积分数(v_g)的流延片如图所示。含有很低(a)和很高(b)粘结剂含量的流延片导致其界面之间粉末颗粒贯通不够充分。最佳的情形(c)是流延带具有用足够高的可压缩性，同时在叠层过程中颗粒具有高的迁移性，以保证在流延片之间的接缝的颗粒重新排布和相互贯通

如果给定表征这些生带的限制条件以及其它一些因素，例如：柔韧性、尺寸稳定性、可烧结性或者粘结剂脱脂过程，而不涉及由包括压力和温度范围的工艺参数所造成的限制，那么对带的指标妥协是不可避免的。因为这些本身又将绝大程度地取决于材料和生产参数，所以它们必须逐一根据经验限定，故这也常常是专利秘密。根据经验，最适于多层制品的生带组成的特征值大约落在下面的范围之内(也可见 7.2.2.2 节及图 7-10)：

$40\text{Vol}\% < v_p < 55\text{Vol}\%$

$20\text{Vol}\% < v_b < 40\text{Vol}\%$

$10\text{Vol}\% < v_g < 35\text{Vol}\%$

且 $v_p + v_b + v_g = 100\text{Vol}\%$

• p. 200 •

然而，几种陶瓷层的纯叠层制品只占多层产品的很少一部分。例如它们被用作具有颗粒择优取向的由较薄层叠层所构成的装置(见 7.3.2 节)(Watanable 等，1991)，Al_2O_3 和 ZrO_2 层交替地堆积的增韧基片(Chartier 等，1988)，或者作为在燃料电池技术中改变组成以匹配热膨胀系数的带之间的夹层(Schiel 等，1989)。然而在多层生产中这个基本工艺步骤的操作应该非常小心，因为它也许是在这些和所有其它陶瓷叠层中致命缺陷的根源

(Pepin 等,1989)。

7.2.2.2 混杂叠层复合材料

流延陶瓷片最典型的应用是多层电容器和具有集成无源功能元件和三维交叉导线的电子基片。

陶瓷多层电容器提供了将可调节的陶瓷材料性能的整个领域与独石式且低故障率的、并且能自动定位的高比体积电容元件的优点结合起来的可能。

未烧结的陶瓷素坯基片通过丝网印刷或喷涂金属浆印上基板花样,然后叠层压制成独石结构,并且在合适的温度共烧(Hagemann 等,1963,1984;Kahn,1988)。如果陶瓷层状材料的嵌合必须是完全无缺陷的,那么印刷花样的厚度在叠层时就会产生问题。这一般会导致压制的复合素坯的密度变化,这种变化在烧结时会产生裂纹。

烧结后,各层相互并联,单层的机械强度叠加成厚的复合体的强度。此种多层电容器的示意图(图 7-6)揭示了其主要结构特征:内部构成电容的电极被完全包覆在陶瓷材料中,并且防止有害的外界影响。

于是叠层材料可以增加驱动场强至单层材料的许多倍。当给定一个驱动电压时,这相当于使陶瓷层的厚度大大减小,并且因此增加体积电容。约 20μm 厚的介电层是今天的技术标准,很可能在不远的将来,会变为 10—15μm。

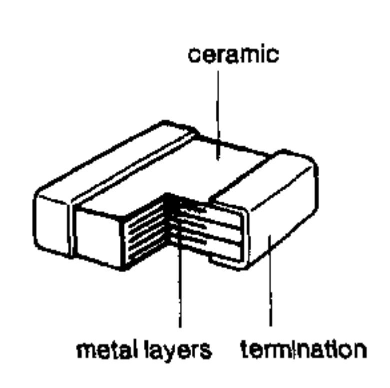


图 7-6 陶瓷多层电容器示意图

因为电极被完全包裹,所以烧结后不可能再调节电容值。因此在商业生产线上,必须保证层厚、电极花样定位和成分波动的狭窄范围,因为这些因素直接影响了工艺生产。决定生坯基片结构(v_p,v_b,v_g)的均匀性的厚度公差和标准将相应变得更严格。

• p. 201 •

多层技术很快被应用于氧化铝基片。层状结构被生产来实现不同面的导体间的紧凑交叉(Stetson,1965;Schwartz 和 Wilcox,1967;Blodgett,1980)。这些努力在大规模的混杂封装技术中达到顶峰,成百上千的有源(晶体管、集成电路)和无源(电阻、导体、电容)功能元件被集成在单独一块基片之内或之上。

这种技术包含将导体应用于陶瓷生带,打孔和用金属油墨填充通路以连接不同层的导线,和最终将这些层片叠合和烧结以形成 10—30 层的复合材料(图 7-7)。这种基片的上表面装有厚膜或薄膜电路、独立的电容器、电感集成电路片和散热片,而下表面装有大量的插腿用于互连(Schwartz,1988)。在处理和压制过程中,层状结构必须在几十分之一毫米的范围内不移动,以保证不同面的通路和电极图案相匹配(Young,1986)。因此,塑性必须比较低,而且叠层工艺必须在高度稳定和几何尺寸精密的模具中进行。

最近,压电和电致伸缩多层结构已变得更重要,因为它们提供了将许多薄层的很小的压电运动叠加起来,而不用提高它们的驱动电压的可能性。单个元件产生的巨大力和电信号与机械响应之间的很短延迟时间(以微秒测量)被或多或少地保留下来。从而制造出了驱动器、传感器、转换器或声纳装置,正在如多层电容器部分所述它们拥有高达 20—

200μm 厚度的数百层和它们间的共烧成的电极(Dayton 等,1984;Wersing 等,1988;Takahashi,1986;Ohde 等,1988;Lubitz 和 Hellebrand,1990;Lubitz 等,1991;Lubitz,1995)。

因为元件的伸长率与它们的长度成比例,而驱动力与垂直于它的截面积成比例,这种部件常常体积很大,有好几个立方厘米,这引起了烧结前排胶中的难题(Hellebrand 等,1994)。因此粘结剂类型和组分的含量必须选择和调节好,以保证良好的排胶行为和优异的叠层性能。后者很重要,因为压电部件从电学上和机械上同时受力,操作时在部件内部产生很大的应变和应力(快速运动时的加速力,弯曲装置的疲劳问题等)。

• p. 202 •

回顾上面对用于混杂叠层复合材料中的流延片的要求,至少明显有两个中心问题,即流延片的粘结剂和印刷油墨的不同粘结剂的相容性,以及结构元件在素坯基片材料中的嵌合。

用电极油墨印刷生带产生的典型问题是翘曲甚至是带的溶解。为避免这些困难,两系统的粘结剂或溶剂应该相互相容,特别是流延片如果很薄。虽然看起来选择两种只溶解于不同溶剂的粘结剂系统很有利(例如,水基流延片粘结剂和有机基油墨),但这并不总是可能的和理想的,因为油墨溶剂向流延片中相互的渗入能提高印刷花样的固化效果。因此素坯基片的印刷系统常常是精心研究的并且是有专利权的。

多层制造的第二个很重要的问题是印有电极的生带在加压叠层时产生的密度梯度。很明显,任何丝网印刷的电极或导体花样都有一定厚度(一般 3—5μm),使得陶瓷生带的平整表面变得具有某种结构。把这些部分金属化的层片堆积形成多达几百层的多层物质,在叠层的整个面积上的材料含量会有很大变化。为了避免密度波动,可用等静压或准等静压(如置于模具中的橡皮板间)加压,在成堆地叠层时会引起材料表面不平。会产生零点几毫米高的台阶,这在大多数情况下是不允许的(图 7-8)。

另外在两块金属平板间通过足够高的压力叠层,具有某种结构的花样能够被简单地压进热塑性的陶瓷层片。对大多数应用来说,这是较好的而且常常是唯一可行的方法。但是它也有一些严重的问题,特别是如果陶瓷带很薄的话。更仔细地观察这一工艺,就会发

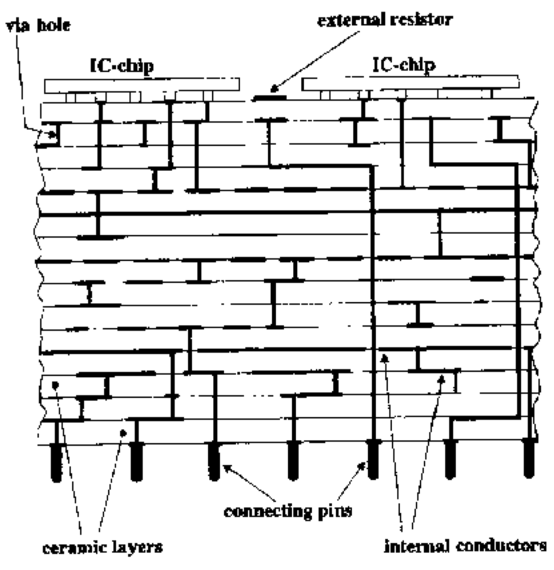


图 7-7 陶瓷多层基片横截面示意图

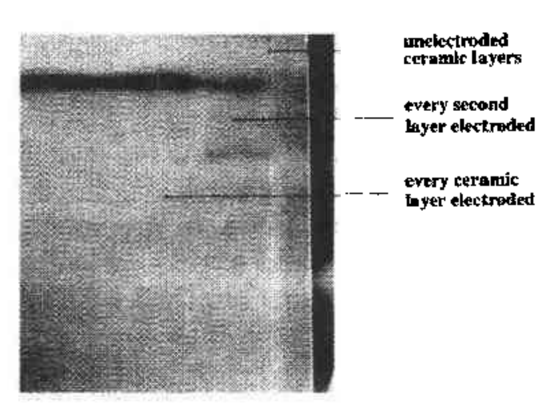


图 7-8 含有内部电极印刷图样的均匀叠层多层元件的分级成型

现压缩过程有三个阶段。

第一个阶段中，压力完全集中在电极上或其附近，使电极图案下的陶瓷生带致密化，直到整个电极被压进层片为止。附近的未电极化的区域没有受到任何明显的压力，于是便导致陶瓷材料浓度梯度差别较大。

• p. 203 •

如果压力增加，整个多层堆垛在厚度方向上致密化，伴随着软团聚的破碎和颗粒重排，同时有使上述密度梯度消失的强烈趋势。压力叠层的第二个阶段持续到片层的某些区域(主要是电极区域)达到最密颗粒堆积为止。进一步增加压力造成类似于静水压的情形这将充分消除残余的微小密度梯度(见图 7-9)。

从这种考虑出发，有可能提出适合于生产多层复合材料的生带特征的一些普遍观点：

1. 气体含量少，即带的粘结剂(v_b)含量高和颗粒的堆积密度(v_p)高，即使在低压力和几乎没有致密化且内部应力显著消除的情况下，都能非常快地达到第三个阶段。不幸的是，这种带不仅叠层性能不好(见 7.2.2.1 节)，而且有机物含量高，排胶性能不好。

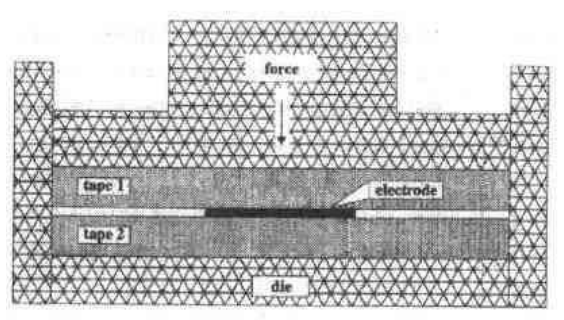
2. 减小有机物体积分数 v_b，同时保持高的颗粒堆积密度 v_p，会导致颗粒可移动性低，并因此导致叠层不好和密度梯度消除不充分。必须承认，这种结构的问题可以通过更高压力改善，但最终的侧向颗粒移动可能会引起结构的所不希望的侧向移动。

3. 只有当气体体积分数增加，同时素坯基片的颗粒堆积密度减小，有机物含量保持在一个合适水平，才会有足够的可压缩性来保证全部三个阶段在合适的压力进行(Biggers 等，1979；Gardner 和 Nufer，1974)。

• p. 204 •

压叠之后，叠层部件应该有较高的陶瓷含量(55%—65%)以保证最优的烧结性能。为更好地排胶，复合材料中必须保留一定含量的气体体积(大约 5%)(Kahn 等，1988)，其余为有机粘结剂组分和嵌合结构。压叠后复合体的体积比未压叠的印刷片的体积约小 10%，但是这个值根据陶瓷和电极的比例可在 5%—15%之间变化。

考虑 7.2.2.1 部分的叠层工艺，并且允许电极结构嵌合和密度梯度减小所需的额外气体体积存在，则生带体积分数的最优范围能重新计算出：



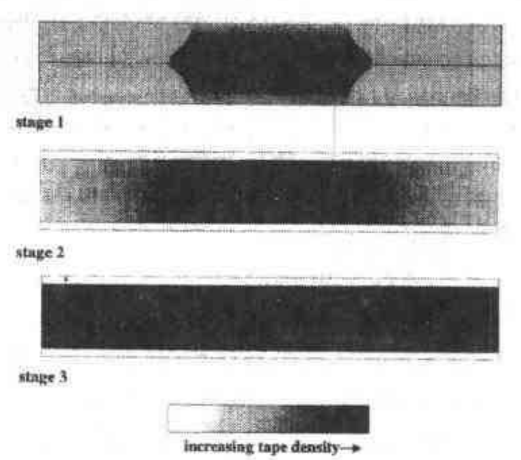


图 7-9 通过加压叠层在陶瓷生带中电极图样的嵌入方式(示意图)。第一个阶段：以部分气体体积带入为代价，电极压入陶瓷层中。陶瓷生坯主要在这些电极下方区域致密化，从而产生大的密度梯度。第二个阶段：整体堆积等轴压缩，并伴随着颗粒重排。由于团聚体破碎和颗粒重新定向，堆积密度增加。气体体积分数减少，密度梯度大幅度下降。第三个阶段：某些部分获得最大的堆积密度。残余的密度梯度由于准等静压条件而消除

$$40Vol\% < v_p < 50Vol\%$$
$$20Vol\% < v_b < 30Vol\%$$
$$25Vol\% < v_g < 35Vol\%$$

在图 7-10 中,这些结果被示于图中,与用本书第 5、6 章详细描述的其它技术如干压、注浆、等静压或挤制成型的产品作了一个对比。自然,这些技术制造的生坯产品在此图中一般有更广泛相互重叠范围的值,但为更清楚起见,只是引用了它们的典型范围。

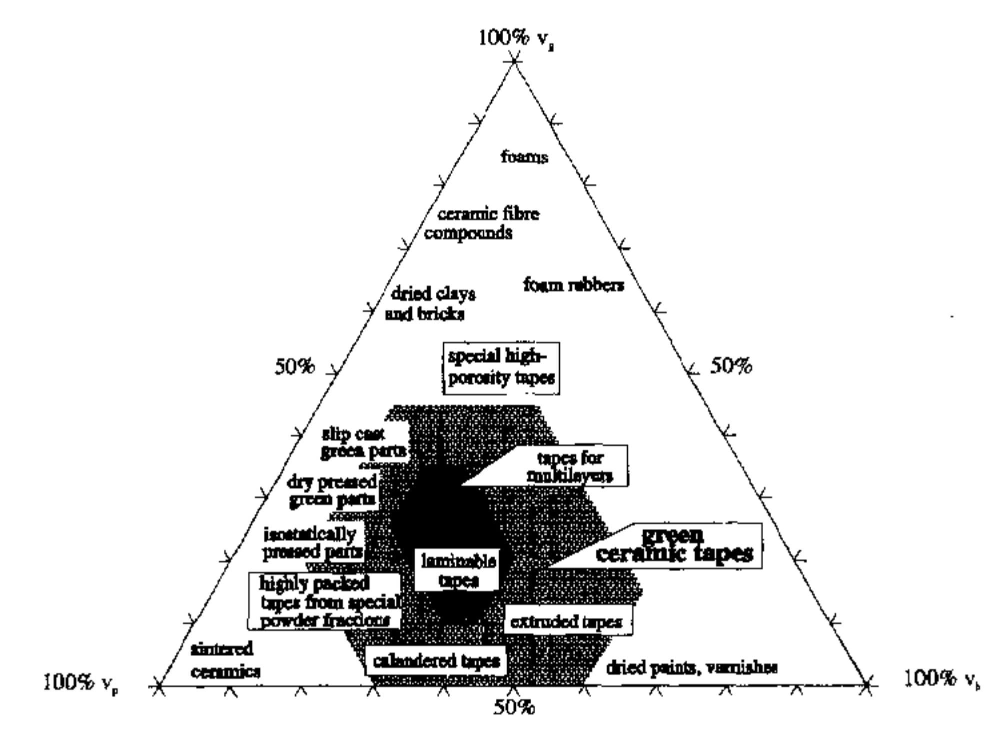


图 7-10 与一些已知相关产品相比适合于不同用途的陶瓷生带体积分数(v_p,v_b,v_g)的范围

7.2.3 特殊元件

· p. 205 ·

到目前为止,仅仅是最普通的和最大数量的流延陶瓷坯片已经被讨论过了。而且,人们可以从文献中了解大量的专门应用。由于这些坯片具有非常特殊的功能性质,因此必须对它们进行特殊处理。尽管本章只能给出其中的一些例子,但是它们至少使各种各样可能的带应用给人们留下印象。

在烧结中,陶瓷元件通常经过有或多或少气孔结构的阶段,同时已经显示出足够的机械强度以适用于一些特殊的任务。在烧结的早期阶段,气孔通常是开口的,也就是环境的液体和气体介质可以穿过陶瓷元件。具有这种结构的元件当它具有确定的窄的气孔尺寸分布时,可以用作过滤器和薄膜来分离气体和液体(Keizer 和 Burggraaf,1988)。对于另外一些重要的应用如传感器、触媒,总的可渗透的气孔的内表面积应该是越大越好。

当继续烧结时,在陶瓷坯体内的气孔变得封闭。具有这种多孔结构的基板与致密的基板相比具有较低的介电常数,使集成电路可能以较高的信号速度操作(Yamamoto 等,1989)。随着流体静压传感器和敏感器件的发展,需要更多的相应元件。这可以通过嵌人

一系列的独立的气孔来实现。建立气孔与陶瓷基体的3-0联系，即陶瓷相是三维相互连接而气孔互不相连(Newnham 等，1978，Kahn 和 Chase，1992)。

现有几个方法成型多孔陶瓷结构，以适用于由所要求的气孔含量、尺寸和分布所决定的应用。合适的生带结构可以通过使用下列方法获得：

- 具有双峰分布的粉末(Costa 等，1993)；
- 具有可控团聚状态的粉末(Bonekamp 等，1989)；
- 从干燥的溶胶-凝胶系统获得的粉末；
- 含有有机夹杂(球、纤维)的带(Zhao 和 Harper，1988；Wersing 等，1986c)；
- 接到刚性基体的层的单轴烧结(uniaxial sinterring)(Garino 和 Bowen，1987；Scherer 和 Garino，1985)。

高温燃料电池可以通过将多孔的阳极、阴极与陶瓷电介质层结合来获得(图 7-11)。陶瓷电介质层包括由 Y 稳定的氧化锆(固体氧化物燃料电池 SOFC)(Nguyen Quang Minh，1991)或多孔的 $LiAlO_2$ 坯片，随后添入熔融的 K 和 Li 的碳酸盐(熔融的碳酸盐燃料电池)(Namensma 和 Van der Molen，1989)。阴极和阳极的孔洞在烧结后必须开放，尤其是在 MCFC 中，不同层的气孔尺寸必须被调节到互相关联，以确保液态的碳酸盐能保存在 $LiAlO_2$ 中。

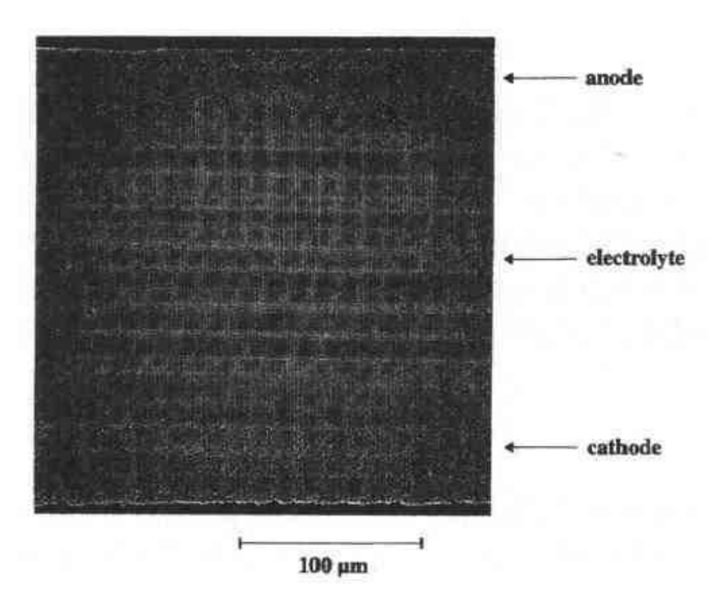


图 7-11　固体燃料电池的横截面示意图，它由一层致密的氧化锆电解层和两个分别作为阳极和阴极的多孔层组成(经 G. Preu，Siemens AG 同意使用)

为分开单个电池单元和为电池内部提供足够的气体反应剂，需要附加层。因此，在生坯状态中下便使它们具有这种结构，或者用热成型(hot forming)将它们皱折(Sawicka 等，1987；McPheeters 等，1988)或者在柔软的热塑性片上模压入型槽(Tai 和 Lessing，1991)。为保证足够的强度或者在一些情形将不同气体有效分离，这些层必须绝对没有裂纹。成型和烧结这样复杂的复合生坯是一个相当复杂的过程。

• p. 206 •

热膨胀系数不匹配可能会引起裂纹形成。这可以采用包含许多膨胀系数略有差别的

层片桥接两个差别较大的端面的电极来避免(Schießl 等,1991)。这种梯度复合材料可能不只应用于 SOFC 结构。通过使用性质渐变的中间层如组成、显微结构或密度来使不相容的组分适应,这是一个普遍的有效的方法。这种方法的必要前提是制造出具有上述所讨论特征的相应窄公差的生带。

在过去 20 年中,具有颗粒择优取向的带引起了很大的兴趣。此现象最先由 Di Marcello 等报道(1972),他发现在流延过程中,形态各向异性的 Al_2O_3 颗粒略有定向排布。这个小的定向效应在其后的烧结过程中增大,导致长轴位于基片平面且平行于流延方向的纤维织构。

对于所有具有明显各向异性的粉体,这种小的定向效应可能具有特别的实际意义。一个已经吸引了一些兴趣的例子是所谓的"铋层结构铁电体",它结晶成一种显著的板状结构(Holmes 等,1979;Lin 等,1983)。尽管它们的压电效应较弱,像 Bi_2WO_6(Kimura 等,1982),$Bi_4Ti_3O_{12}$(Holmes 等,1979;Watanabe 等,1989)和 $PbSi_2Nb_2O_9$(Lin 等,1983;Hofer,1990)这样的材料可能会因为其高的居里温度(450—950℃),从而证明其优越性。

Watanabe 等(1989,1991)已经证明浆料流经流延刮刀下时,粉体颗粒间的相互作用导致了流延片中颗粒的相互平行。这样,为成型高度定向的生片,要求浆料有高的粉料含量,同时对流变值没有明显影响。流延片的素坯密度应尽可能高,以促进烧结和致密化时的定向排布。

· p. 207 ·

本文应提及的另一组很重要的材料是具有高临界温度 T_c 的陶瓷超导体。已经发现在如今最重要的超导陶瓷材料 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 中,在平行于铜-氧层的面内其临界电流密度最高(Suzuki 等,1990;Humphreys,1991)。因此对于导线或层片来说,其晶粒具有择优取向很重要。而且,这些材料的强度和有效时间强烈地依赖于烧结部件的密度。

由此,生带应织构化并且有高的生坯密度,同时因为它们常常用于成型卷边圆柱状部件,带还必须有足够的柔韧性(Matsubara 等,1989;Fisher 和 Schober,1987)。

7.3 流延陶瓷片的材料

通常由细小的多晶粉末成型所谓的生坯,并由烧结使之致密,来制备陶瓷产品。烧结产品的性能(力学,电学,磁学或热学)不仅取决于原始粉末颗粒的化学组成,而且它们也强烈地与颗粒特性有关,例如粉末的形貌和颗粒表面的状态。然而这些特性很大程度上由所选择的特定粉末制备工艺和颗粒与成型生坯所必须的各种组分(大多数是暂时的)之间的相互作用所决定。

让我们看一看图 7-1 流延陶瓷片的工艺流程图,这些工艺步骤的重要意义是显而易见的。一方面是合适的粉体制备技术,另一方面是合适的浆料成型,这两者都是陶瓷带生产的关键技术。

本节的第一个部分,将重点放在描述制备陶瓷粉末的实用技术和它们用于流延成型特殊生坯结构的适用性。第二部分将论述在这种工艺过程中有机组分的作用和任务以及它们对浆料性能和带特性的影响。最后,将列举一些实践证明已用于带生产的浆料组分的例子。

7.3.1 陶瓷粉体材料

因为现代陶瓷产品要求严格控制化学组成和显微结构，因此几乎所有陶瓷粉末都是人工合成的。今天，有许多可用的粉末制备技术，但是在生产的粉末特性和参数方面差异很大，例如工艺效率和生产成本。这些课题的许多方面在本文中将不讨论。有关这些事情的详细描述请读者参见本书的第三章以及有关这方面的专业出版物，例如有关的综述文章(Johnson 和 Gallagher，1978；Abicht 等，1990；Gallagher，1991)。

• p. 208 •

在流延成型的内容中，简要提及最常使用的制造方法以及一些粉体的加工技术，并且指出它们相关的一些特性，也许是有用的。考虑到前一部分描述的广泛应用范围，定义一组专门用于一般流延成型的粉体特征是不可能的。必须按照现有应用的要求和有关的标准作出选择，例如：

- 化学纯度；
- 颗粒大小和尺寸分布；
- 颗粒形貌；
- 硬团聚和软团聚程度；
- 组分的均一性；
- 烧结活性；
- 规模生产的能力；
- 制造成本。

7.3.1.1 粉料的制备

陶瓷粉末既可以由单一氧化物或非氧化物组分组成(Al_2O_3，SiC)，或预合成的具有精确化学式复杂化合物($BaTiO_3$，$PbNd(TiZr)O_3$)，或者是两种或两种以上的这些物质的混合物($Al_2O_3+ZrO_2$，具有外加烧结助剂的介电材料)。

如果粉末混合物必须由颗粒大小和比重相差很大的组分组成，那么在浆料成型期间可能会引起有均匀性和分层的问题。为了避免这些效应，必须加以特别小心。

形成陶瓷混合物的一个非常普通的方法是所谓的混合氧化物途径，即一个固相反应的方法。这里陶瓷合成是在大约500—1100℃的温度通过煅烧预混合的活性氧化物、氢氧化物或者上述物质的碳酸盐来获得。最终的晶粒通常是严重的团聚状态，在用于薄片生产之前必须进行研磨。因此颗粒的分布相当宽，化学纯度和相均一性常常不很高。在有些情况下，化学计量配比被某些组分在煅烧温度下的部分蒸发而破坏(PbO，Bi_2O_3)。

尽管有这些限制条件，由于这个方法以相对低的成本生产大量的粉体，故目前混合氧化物制备方法仍然是制造电容器、压电和电致伸缩元件、铁电、高温超导元件的复合材料最常用的工艺。用于高热导率的电子基板的非氧化物粉末如 AlN 和 Si_3N_4 可以用相似的工艺生产，但必须在氮气氛中，而不是在氧气或空气中生产(Segal，1994；Nagai 和 Kimura，1989)。

另一个非常重要的工艺是通过从含有组分的水溶液中沉淀或共沉淀氢氧化物或草酸盐来表征(Abicht 等，1990；Matijevic，1989a)。从铝矾土中制造氧化铝的所谓 Bayer 法

(Flock,1978)便是一个著名的例子。它可以提供各种性能的粉末,例如大小、形貌、比表面积或化学纯度(图 7-12)。通过在热的氢氧化钠溶液中溶解铝矾土形成可溶性的铝酸钠,然后从溶液中沉淀三氯化铝。这种中间产品必须水洗,然后再煅烧脱水。然而大约 0.7%的残留苏打仍然对大多数电子基片的应用来说是太高了,因为它对介电损耗存在有害影响。苏打含量的进一步降低(<0.01%)可通过在气态氯存在的环境中高温煅烧来实现(Prasad,1982)。反复提纯和研磨得到可重新活化的、高纯的、小晶粒尺寸($d_{50}=0.5\mu m$)的、比表面积大约为 $10m^2/g$,99.9%含量的 α-Al_2O_3(Cooper,1987;Nagai 和 Kimura,1989;Shanefield 和 Mistler,1974)。

• p. 209 •

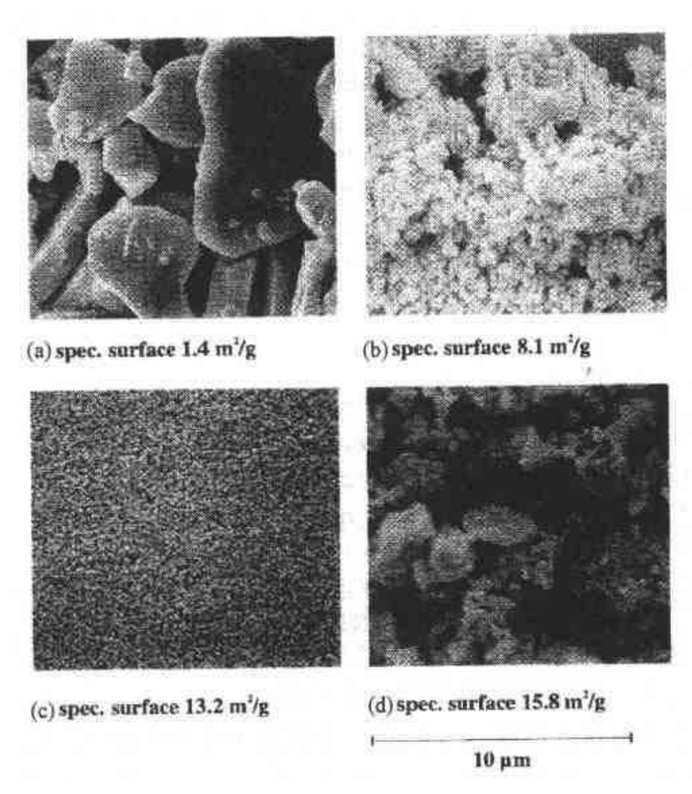


图 7-12 几种 Bayer 工艺生产的 Al_2O_3 粉末的电子显微照片,显示出颗粒特征的易变性。粉末的比表面积通常随着颗粒尺寸的减小而增加(a—c)。然而在(d)中,较大的颗粒由极细的原始颗粒的多孔团聚体组成,从而导致非常高的比表面积

Bayer 工艺属于液相粉末工艺的一大类。总体而言,因为它在原子尺度上的均一性,在液相介质(例如溶液或溶胶)中从组分的混合物中生产粉末是大有前途的。所带来的主要问题是提供一种去除液相的方法,而且要保持组分分布的均匀性。为了固液分离的目的,研制了许多技术,它可分为三类:溶剂蒸发,溶液燃烧和沉淀过滤(Johnson 和 Gallagher,1978)。

第一类包括的工艺如喷雾干燥、冷冻干燥或乳液干燥。最终的粉末通常是非晶的空心球,在流延之前,必须破碎和煅烧。溶剂蒸发的另一方法是所谓的 sol-gel 技术。它使用前驱体材料的胶态悬浮液,例如金属有机化合物如醇盐或烷烃。如果部分水合,这些物质将形成凝胶,并连接起来形成大分子。如果通过通常的蒸发干燥,这种凝胶会破裂,形成非常

硬的、多孔的团聚体(干凝胶),只有在剧烈的研磨后才适合于粉末生产。

• p. 210 •

然而在高压釜中严格地干燥凝胶会形成非常松散的骨架(气凝胶),在煅烧之前可以将之研碎(Brinker 和 Scherer,1990a)。由于相对高的成本和生产效率低,这种工艺大多用于实验室规模的特殊应用。

然而,通过使用聚合的金属有机中间产物和加热分解它们,可优先避免整批的全凝胶。用这种溶液燃烧技术,可形成亚微米颗粒大小和非常高纯的单相(ZrO_2 或 Al_2O_3)和多相(尖晶石)氧化物粉体,非氧化物如 SiC 或 Si_3N_4(Riedel,1991)也可以形成。

随后过滤的共沉淀技术,例如所描述的 Bayer 工艺,广泛地应用于制备高纯陶瓷。氢氧化物和草酸盐的沉淀和共沉淀技术受到诸如温度、浓度、pH 值、反应剂或平衡因素参数的影响,这些参数随之影响颗粒的化学配比、大小和团聚程度。在大多数多组分系统中,共沉淀物将不是化学均一的物质,而是随后必须进行反应的氢氧化物和草酸盐的混合物。

生产单组分或多组分(如 ZrO_2,$BaCO_3$,PZT 或铁氧体)超细的、近乎单分散的、反应活性高和均匀单晶的现代先进方法是所谓的水热法技术。在高压釜中的水热条件下如高温(>200℃)和高压(≈100MPa),进行氧化、沉淀、水解和结晶化(Segal,1994;Somiya 等,1984;Matijevic,1989b;Kulig 等,1995)。另一种可提供相同特征粉末的湿法合成途径被称为乳液沉淀法(Gassner 等,1991;Ponton,1993)。在这种技术中,先驱体材料的沉淀发生在水-油乳液的亚微米尺度的水滴中,它可能生产可控大小和尺寸分布的粉体,然而材料的生产效率比水热法的要低。

上面在关于片状铋层状结构中提及一种特殊技术,即熔盐工艺(见 7.2.3 部分)。例如在 KCl 和 NaCl 的熔体中,氧化物优先以它们的自形形状被熔融、反应和结晶。冷却后,水溶性的盐被仔细清洗,并且各种形貌的均质的晶体被干燥,用于制造具有某种织构的陶瓷(Arendt 和 Rosolowski,1979)。

亚微米均匀大小的、几乎单分散的、非常高纯少量粉末可使用气相反应工艺生产。例如,用气相沉积(CVD)法可生产有一定形貌特征的少量 Al_2O_3,SiC,TiB_2,Si_3N_4 或 AlN。通过反应气体的聚集,在高温或激光辐照下可制备较大规模的相同的粉末(常常是单相单一氧化物)(Cannon 等,1982;Haggerty,1991)。在 7-3 中列出了一些常用的流延粉体材料以及它们的应用特点、性能和生产方法(Brown 等,1991)。

• p. 211 •

7.3.1.2 粉体处理

• p. 212 •

上面所述的生产线所合成的大多数陶瓷粉末是团聚态的,即它们是由原始颗粒紧密连接所形成的或多或少的多孔结构所组成(图 7-13)(Niesz 等,1972;Schubert 和 Petzow,1988;Halloran,1991)。这些硬团聚体有相当大的强度,并且用通常的分散技术如超声振荡、湿法研磨或通过生带的压实都不能将之轻易破碎(Ciftcioglu 等,1987;Chane-ching 等,1989)。

表 7-3　用于流延生产的陶瓷粉体材料

粉体材料	广泛使用的制造工艺	带的应用	性能、要求、优点
α Al_2O_3	Bayer 工艺	电子基片 绝缘子	97%—99.9%Al_2O_3 含量 相对介电常数≈10 热膨胀系数=(6—9)×$10^{-6}K^{-1}$ 热导率=10—30W·m^{-1}·K^{-1}
Al_2O_3/SiO_2(莫来石)	天然矿源；混合氧化物；水热沉淀法	电子基片 光电太阳电池	相对介电常数≈7—8 热膨胀系数=(4—6)×$10^{-6}K^{-1}$ 可与 SiO_2 相比(≈5×$10^{-6}K^{-1}$) 热导率=4—6W·m^{-1}·K^{-1}
AlN	Al_2O_3 碳热还原； Al 氮化	电子基片	相对介电常数≈8 热膨胀系数=(4—5)×$10^{-6}K^{-1}$ 热导率=100—200W·m^{-1}·K^{-1}
BeO	矿物 $Be(OH)_2$ 热分解	电子基片	相对介电常数≈6.7 热膨胀系数=(6—9)×$10^{-6}K^{-1}$ 热导率≈300W·m^{-1}·K^{-1} 损耗角很小；有毒
$BaTiO_3$+掺杂剂	混合氧化物；热分解	多层电容器	相对介电常数≈6000 与特定的温度有关
ZnO	矿物或者金属氧化	变阻器	非欧姆电流/电压响应($I \propto V^n$) n≈20—50
$Pb(Zr,Ti)O_3$+掺杂剂	混合氧化物； 水热沉淀法	压电元件	每单位电压位移高(pm/V)
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	混合氧化物	高温超导	临界温度高(≈70—90K) 电流密度高； 陶瓷晶粒定向
$PbBi_2Nb_2O_9$ $Bi_4Ti_3O_{12}$ Bi_2WO_6	熔融盐合成	高温压电元件	居里温度：450—950℃ 通过晶粒定向增加压电效应
ZrO_2(T-stab.)	ZrO_2 砂熔融； 水热沉淀法	氧敏感器； SOFC 电解质	在 1000℃离子电导率≈0.09Ω^{-1}·cm^{-1} 层的厚度薄、致密且无缺陷
Sr-$LaMnO_3$	混合氧化物	SOFC 阴极	热膨胀系数接近于 ZrO_2；多孔结构 电导率：200—400Ω^{-1}·cm^{-1}
$La_nSr_{1-n}Mn_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$	混合氧化物	SOFC 阴极	多孔结构； 电导率：200—1000Ω^{-1}·cm^{-1}

由于这些团聚体具有稳定、不规则形状的大颗粒的许多特征，它们将不仅难以形成稳定的分散，而且对生带的堆积密度和均匀性有非常有害的影响。由于桥接效应(Kingery，1987；Ueyama 等，1988)将会产生团聚体间的小气孔和团聚体内部的大孔隙，并且由于小的原始颗粒在烧结期间优先致密化，从而导致烧结时，这些气孔不能完全消除(Rhodes，1981；Halloran，1984；Lange，1984)。除去那些需要有开口的多孔结构带的应用，绝大多数的应用不允许在薄的陶瓷层内有大气孔存在。由此，一般来说必须在用于带生产之前，将粉体破碎至原始小颗粒。

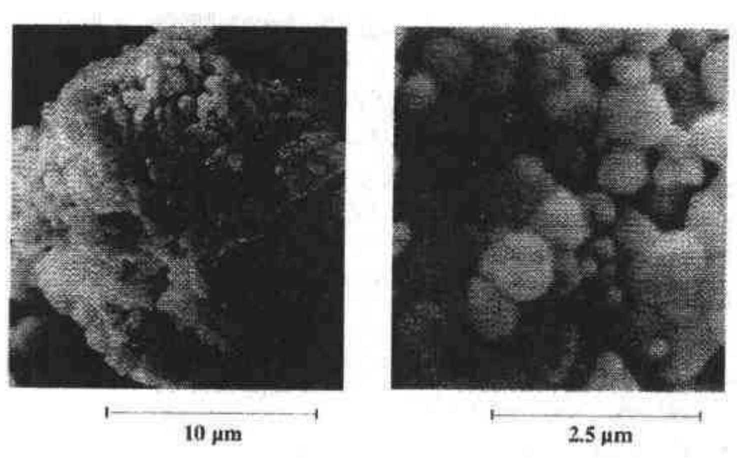


图 7-13　硬团聚的 ZrO_2 粉末颗粒的电子显微照片。高分辨率的图形揭示了硬团聚是由小颗粒组成，它们强烈地培烧在一起，且大多数颗粒表面紧密接触

为了达到这一目的，许多方法是有效的，它们各有优缺点。对这一问题的进一步探讨应该参见本书的第 1--3 章。这里只简要地叙述最常使用的方法。

球磨(干磨或湿磨)据推测是应用最为广泛的技术。粉体颗粒主要在球形或柱形的研磨介质中被磨碎。能量来自于流动和旋转的球之间的碰撞。由于能量来源于重力，因此有时在高比重的浓浆料中必须扣除球形和柱形研磨介质的某种浮力效应。例如 Al_2O_3 或 SiO_2 研磨介质可适用于非常稀的浆料或主要含有特别轻的材料如 Al，Be，Mg 或 Si 的浆料。然而这种研磨介质对由 Pb 或 Fe 组成的浓浆料几乎是无效的，而这时氧化锆或铁介质是非常有效的。

· p. 213 ·

振磨(湿磨或干磨)是利用介质球自身碰撞和来自其惯性运动所控制的碰撞的剪切力来研磨。如果参数是最佳的，如磨料的填充因子、粉料和介质的比例、浆料的粘度、或者磨球的大小和比重，它通常更为有效的，并且可生产出比球磨更细的粉末(Chol，1971；Sliva 等，1989)。

搅拌磨也是更为有效的一种湿磨工艺。大量非常小的研磨球在柱状的圆筒中以高的角速度旋转，通过特定的臂所形成的大力搅拌(Schmidt，1989)。由于泵的作用，浆料可多次通过磨体在短时间间隔内生产细小颗粒和窄的尺寸分布。图 7-14 给出了研磨步骤的不同阶段的搅拌磨 PZT 陶瓷的累积颗粒尺寸分布。在不到一个小时的研磨时间内，双峰分布的消失表明团聚体破碎成中位径 0.6μm 大小的原始颗粒。

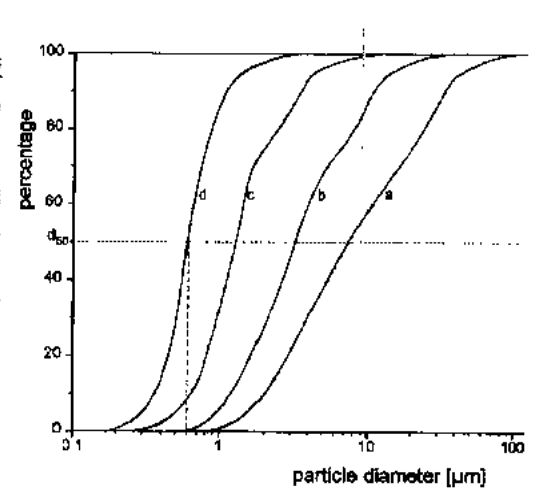


图 7-14　搅拌磨不同阶段的累积颗粒尺寸分布。从一个尺寸分布宽的大的软团聚体和硬团聚体的粉末开始，研磨使这些大的物质分解成小的原始颗粒。没有研磨的粉末和未完全磨细的中间阶段的粉末常常表明曲线中有一肩部，这是由于原始颗粒和团聚体同时存在的双峰分布所至。研磨时间：(a)0min；(b)10min；(c)20min；(d)40min

这种研磨系统的另一种变体(即所谓的“环形间隙磨”)是利用同轴排列的圆柱的狭窄间隙产生的剪切和压缩力。当一个圆柱固定时,另一个高速旋转。这种力通过小于 1mm 直径的研磨球来施加,出口由可调节的环间隙组成,间隙中必须保留研磨介质球。在这种系统中,所有颗粒以几乎相同的速度运动,因此受到相同的研磨力。这种技术比搅拌磨生产的颗粒尺寸分布更窄,因为在搅拌磨中接近轴的颗粒比垂直于轴方向较远位置的颗粒运动速度低。

目前描述的研磨技术中,磨介和罐壁的磨损是不可避免的。为了在粉末批操作中,将杂质的增加减至最小,研磨步骤必须经过严格控制参数来优化,例如粉末、磨介和液体的重量百分数,研磨时间,初始颗粒大小和选择接近粉末组分的合适介质材料。

· p. 214 ·

另一方面,通过使用非常有效的流体能量技术即“喷射磨”,污染可减至最小,从而获得更大的成功。含有粉末的气体或液体被加速至音速直接冲向一个无磨损的固定壁,或者两束直接相撞。研磨的能量来自颗粒的碰撞。后一种情况没有污染产生。然而把大量的气体从粉末中分离出来不是一件容易的工作,亚微米甚至更小尺寸范围的颗粒尤其困难(Richerson,1982)。

在结束这部分与流延成型的特殊条件有关的陶瓷粉末工艺之前,必须考虑粉末与工艺材料或环境之间的可能不希望相互作用的问题。一些非常有趣的陶瓷粉末如 AlN,BeO 或超导材料 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$是不耐水的。当然水溶性的粘结剂体系禁止与它们一起使用,研磨工艺必须在非水的有机介质中进行。而且应当指出非氧化物材料的超细粉末经常有明显的自发放热的氧化反应的倾向,这使得干磨工艺的使用复杂化。

7.3.1.3 粉料颗粒堆积

在烧结前,一般通过亚微米粉末高的堆积密度、接近球形颗粒的均匀排列和窄的颗粒尺寸分布来表征陶瓷坯体的最佳结构。在这种类型的生坯结构中,粉末颗粒间的间隙是小且均匀的分布,在粘结剂排除之后坯体的颗粒接触数目是高的,从而导致明显的烧结活性和低的收缩率(Rhines,1978)。

如果就单层的带(独层)而言,在成型和干燥后应该立即满足所叙述的性能。合适的浆料组分的表征将在下一部分 7.3.2 中论述。就多层元件而言,这些性能仅在叠层之后要求,即在压制工艺之后。

接下来,为了定义在实际流延生产工艺中控制这些性能和实现条件的因素,将论述有关颗粒堆积的一些基础知识。

粉末颗粒堆积在理论上(McGeary,1961)和实验上(Patankar 和 Mandal,1980;Barringer 和 Bowen,1982)一直被研究。从理论的观点而言,没有(或忽略)颗粒的范德华力作用,理想的单尺寸球应该以有 12 个近邻(配位数为 12)八面体或四面体排列而获得 74Vol%的最大密堆。拥有配位数为 10,8,6 的这类球的其它排列应该分别具有 69.8Vol%,60.5Vol%和 52.4Vol%的理论堆积密度(图 7-15)。

敲打、夯实或振动单尺寸球(50μm 至 2mm)的实验可导致干粉堆积密度约为 58Vol%—63Vol%,其平均配位数小于 8(Ueyama 和 Kaneko,1987),该实验表明这些堆积排列的组合一般同时存在。如果这种干粉状态的实验用微米、亚微米、纳米范围的细粉


coordination no. 6
packing dens. 52.4 vol%


coordination no. 8
packing dens. 60.5 vol%


coordination no. 10
packing dens. 69.8 vol%


coordination no. 12
packing dens. 74.1 vol%


coordination no. 12
packing dens. 74.1 vol%

图 7-15　配位数从 6- 12 的球的堆积排列(来自 Ueyama 和 Kaneko,1987)

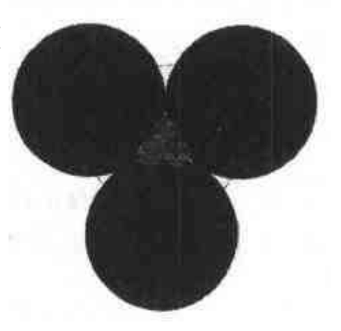
进行,可达到的堆积密度非常低(微米尺寸的颗粒≈45Vol%,纳米尺寸的颗粒≈30Vol%),这是由于颗粒排列主要由范德瓦尔斯吸引力形成的团聚来决定(Paulus,1984;Cutler,1978;Kitoako 和 Seki,1988)。

· p. 215 ·

这些研究可转到液体介质中的粉末堆积,即由浆料固化的生带。没有采用任何措施(如使用合适的溶剂、粘结剂或特殊添加剂)以阻止颗粒的团聚时,对约 1μm 直径的粉末颗粒的堆积密度将不超过 v_p≈40—45Vol%的值。

至此,只考虑单一尺寸的颗粒。即使一些粉体制备技术生产几乎单一尺寸的颗粒,并且即使相同的粉末可以从尺寸分布宽的材料中分级(Richerson,1982;Pober 等,1984;Mizuta 等,1984),对于应用广泛的领域,单一尺寸颗粒的使用似乎受到限制。暂且不考虑经济成本的制约,真正的单一尺寸颗粒排列被分成有序区("畴"),烧结后这个区域也许会产生大的气孔、缺陷或裂纹(Linger 或 Raj,1987,1988)。

然而大多数粉末生产方法生产具有一定的尺寸分布宽度的颗粒。理论上讲,有双峰或多峰尺寸分布(小颗粒部分填充相应大颗粒的间隙)会有 90Vol%或更多的非常高的堆积密度值。但是颗粒直径所必需的大比例(1∶7∶38…)(见图 7-16)将会引起浆料内产生明显的分层,从而产生负作用(McGeary,1961)。


图 7-16　通过使用特殊尺寸比例(1∶7∶38…)多分散球形颗粒粒径组合来获得理论上高的颗粒堆积密度

最好的途径是使用无序的、随意堆积的,但均匀的结构,这种结构存在较小的缺陷,它能被烧结成无缺陷的(Brook,1989)。为了避免晶粒异常长大(Brook,1976;Gattuso 和 Bowen,1985),这种结构可以通过使用窄颗粒尺寸分布的粉末来制造(Mizuta,1984),其最大颗粒最好小于平均颗粒尺寸的

两倍(Hillert 准则)。最近关于氧化铝烧结的研究结果可使用较大尺寸比例的颗粒,但同时又确认由于颗粒尺寸分布过宽,对过大的晶粒生长有决定性的影响(Yeh 和 Sacks,1988)。

• p. 216 •

适当窄的颗粒尺寸分布的合适粉末可通过大多数所描述的制备工艺来获得,特别是可以把一些有效的方法结合起来,如随后的高能研磨和用旋风分离方法将颗粒分级,或用沉降法分级颗粒等。

正如本章 7.2 部分所述,对非常重要的多层技术而言,并不要求非常高的颗粒堆积密度(Utsumi,1991)。在叠层前,带最好由含有软团聚体的原始颗粒组成,这些团聚体通过工作压力作用可很容易的破碎。

由于桥接效应,团聚体以较低密度的堆积方式排列,有一个明显的双峰气孔尺寸分布。经压缩后,由于团聚体的破碎,大的气孔尺寸分布应该消失。然而要发生这种效果,重要的是这些团聚体足够的软且不是很大,而且要在整个带中均匀分布。

7.3.2 流延成型的浆料

根据图 7-1 的工艺流程图,粉末必须在合适的液体体系中均匀悬浮,且必须形成一个可浇注的高浓度的浆料。提供适当粘度的稳定分散的浆料只是一件过渡的、但又是绝对重要的工作,同时保持粉末的特定的形貌特征,并将它们转换成为干燥带的固化状态。对以后的工序操作来说,这个带应该有足够高的强度、柔韧性和均匀无缺陷的显微结构(Bohnlein-Mauβ 等,1992),因为一般认为在烧结前的缺陷会在烧成期间增加(Kingery,1978)。

像颜料工业一样,从流延成型工艺开始,就一直在使用溶在合适溶剂中的有机粘结剂(Mistler,1991)。烧成后的粉末决定着陶瓷材料的电学和力学性能,使用有机组分的目的也是暂时的。因此它们必须在远低于烧结温度的适当温度是可蒸发的,没有残留物质或其可以忽略。

• p. 217 •

尽管十几年这方面的仔细研究,对所控制不同浆料组分的特殊功能和影响整个浆料性能的物理和化学机制已有深刻的了解,但这种基本工艺目前仍很盛行。按照这些有机组分在悬浮液中的特殊功能,它们主要可分为四组材料,在表 7-4 中列出了这四组材料及其与它们有关的一些性能。

表 7-4 浆料组分的特殊功能和特性参数

组 分	功 能	特性参数
粉 料	提供所希望的陶瓷性能	组分-形貌-尺寸分布-团聚状态
溶 剂	溶解聚合物,增塑剂和添加剂-分散粉料颗粒-决定浆料粘度	有效性-蒸发速率和蒸发热-极性-环境的接受程度-成本
粘结剂	相互连接粉料颗粒-提供生带强度-保证层的形成-控制流变行为	溶解性-薄膜的形成-膜的拉伸强度-与其它组分的相容性-热塑性-排胶行为
增塑剂	柔性聚合物膜-溶解有机组分	有效性-挥发性-与溶剂混溶-溶解性能
功能助剂	分散粉料颗粒-使粉料和基体润湿特种助剂:絮凝,消泡,均匀的浆料-控制粘度和干燥絮凝	在颗粒表面吸附-分子结构(离子的,非离子的,聚合物链,带电的)-溶解度-表面活性

理论上讲，在这些每一组材料中，有大量的有机材料可提供所要求的性能。但是实际上它们中只有几种经得起考验，并且目前在工业上得到普遍应用。

然而就功能添加剂而言，特别有效的物质(分散剂、润湿剂、除泡剂等)的数量不断增加，它们用于优化浆料和生带的性能。

在这部分中将概括有机组分的特殊作用，重点论述它们与粉末颗粒的相互作用和控制粉末在有机介质中分散效果的机制。另外，将定量列举一些浆料的配方。

7.3.2.1 聚合物粘结剂

当一个特殊浆料配方确定之后，人们一般将开始选择合适的聚合物粘结剂体系，因为它在决定生带性能中起着重要的作用。聚合物粘结剂最重要的任务是通过包裹粉末颗粒，自身固化形成表面和产生三维相互连接的强的树脂构架，赋予薄带一定的强度和韧性(Mistler，1991；Bohnlein-Mauβ 等，1992；Moreno，1992a)。

因此，可以使用的仅仅是长链的高分子聚合物(MW30 000—80 000)。干燥后，它们能够形成足够强度的膜。原则上讲，这种膜既可以由实际溶剂中粘结剂的分子溶液制成，也可以由聚合物在非溶剂化的液体中大分子分散体系制备(Nahass 等，1990；Gurak 等，1987)。

• p. 218 •

分子溶液由溶解聚合物分子而产生。溶剂分子将自身附着于聚合物链的“活性中心”，即分子间 van der Waals 键的结点，将它们解聚，并且形成与温度和浓度有关的溶解/脱溶平衡。在干燥期间(溶剂蒸发)，这个平衡向聚合物的聚集方向移动，并且伴随着粘度的增加。随着溶剂的进一步损失，这会造成聚合物键的完全再聚集(Talen，1962)。

与通常的小分子溶液相反，大的聚合物分子的溶解可提供从冷凝塑料到纯溶剂之间整个范围的粘度值。通过逐渐控制溶剂的含量来调节足够宽的浆料粘度范围，这点非常重要。

大分子分散体系是指乳胶，它由亚微米聚合物小颗粒通过使用稳定剂悬浮在一个非溶剂(大多数是水)中形成。水的蒸发使少量残留的水在聚合物球的间隙中，聚合物球之后将提供稳定的亲水表面分子。这将产生具有大的毛细管压缩力的反弧形毛细管水表面。

在这些力的作用下，通过聚合物球的塑性变形形成多面体来达到凝聚(图 7-17)，并且形成一个水非溶性的膜(Heson 等，1953；Brown，1956)。于是如果在干燥条件下，聚合物颗粒表现出某种塑性流动，那么将使膜的成型增强。它们的“玻璃转化温度”应该足够低(接近室温)，大多数情况下，只能通过使用增塑剂来达到。

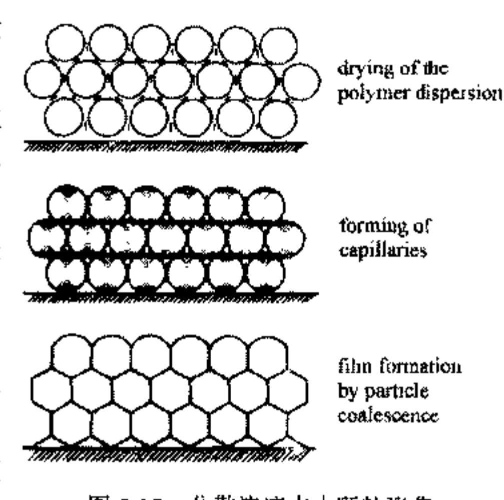


图 7-17 分散溶液中由颗粒聚集所形成的聚合物膜

一般而言，使用柔性长链聚合物，而不使用三维相互交联的链聚合物(Mistler 等，1978)，三维聚合物有一个较高的玻璃转化温

度，并形成相当硬的膜。由于用于叠层生产的带必须在合适温度下提供高的颗粒迁移性，粘结剂应该有热塑性行为，即当温度增加时，它们变得柔软。而且必须考虑随后粘结剂的排除问题。聚合物量应该保持所需的最低量，而且粘结剂最好在惰性或还原气氛中蒸发。这可以通过分子链的断开来完成，而不是将它们分解成残余的碳(Fiori 和 DePortu，1986；Roosen，1988)。

• p. 219 •

自从流延成型早期研究以来，一直尝试许多粘结剂体系，甚至包括天然的聚合物例如橡胶、木质素、藻朊酸盐或糖类(Moreno，1992a)。尽管它们有经济方面的诱惑力，但由于它们不确定的化学组成和低的性能重复性，它们仍然只能用作低技术标准带的粘结剂。然而用于现代先进陶瓷的带，需要明确的且通常是特定的可控化学功能的粘结剂体系。这只能来源于人工合成的化合物。

本质上而言，聚合物粘结剂由决定大分子总体特征的子单元(单体)组成。在链的合适位置引入特别短的侧基团，可建立起关于可溶性、极性、玻璃转化温度或粉末颗粒固化等各种聚合物性能。

只有几个这样的体系可以用于大部分流延领域，因为它们被证明与大多数所要求的特性有良好的相容性。它们将在这里被扼要地列举，并且将描述它们的一般化学结构和一些相关性能(Onoda，1978)。

纤维素醚

CH₂OH | H C—O O | H C C OH H C—C H H OH]ₙ (1)

纤维素基团：$n \times C_6H_{10}O_5$

这是一个形成许多醚衍生物的纤维素基本单元，这些衍生物有各种官能团来替代一些 OH，如甲基、乙基、羟乙基或羧甲基团。其中一些只能溶在非极性液体中，如乙基纤维素。但是大多数是水溶性的，并有明显的起泡倾向(Bast，1990)，它们需要长时间的干燥，生产的带相对较脆。

聚乙烯醋酸酯

H H | —C—C— | O H | O=C—CH₃]ₙ (2)

聚乙烯醋酸酯 PVAc 基团，$n \times C_4H_6O_2$

PVAc 粘结剂可直接溶在非极性液体中使用，也可作为与 PVC 结合的共聚物使用（Bohnlein-Mauβ 等，1992；Rabin，1990），它特别适合于成型薄带。由于热分解引起的残余氯化物造成了使用的难题。

聚乙烯醇

$$\left[-\mathrm{CH(OH)}-\mathrm{CH_2}-\right]_x\left[-\mathrm{CH}(\mathrm{O}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{CH_3})-\mathrm{CH_2}-\right]_y \tag{3}$$

聚乙烯醇（PVA）基团

· p. 220 ·

乙烯醇单体并不存在，因此 PVA 由聚醋酸乙烯（PVAc）皂化而成。随着皂化程度的不同，有许多基团拥有不同碱性 OH 基团和酸性 $O=C-CH_3$ 基团的比例的 PVA 可供使用。大多数 PVA 是水溶性的，并有明显的起泡倾向。

聚丁缩醛

$$\left[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}-\ (\text{两个 O 连接于 } \mathrm{C_3H_7-CH})\right]_x\left[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}(\mathrm{O}-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{CH_3})-\right]_y\left[-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH(OH)}-\right]_z \tag{4}$$

聚丁缩醛（PVB）基团

聚丁缩醛均聚物不存在。由皂化 PVAc，而后添加丁醛到生成的 PVA 中，来生产 PVB（Bohnlein-Mauβ 等，1992）。于是，在商用产品中，所有三种物质一般大约以 $x\approx0.70$—0.90；$y\approx0$—0.05；$z\approx0.10$—0.30 的比例存在（Butvar B76，B98，等，Monsanto）（Roosen 等，1990）。由于恰当的热塑性，而且极好的尺寸稳定性和高的拉伸强度，PVB 广泛用于 Al_2O_3 基片的流延成型。通过粉末表面的 OH 基团和 PVB 分子内部的氢键键合固定氧化铝粉末颗粒。另外，酸-碱反应是一种可能的机制（Howard 等，1990）。PVB 在非极性和弱极性的有机溶剂是可溶的。在排胶过程中，必须有氧气存在，因为不然的话有碳化发生。

聚甲基丙烯酸

$$\left[-\mathrm{C(CH_3)}(\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{O}-\mathrm{CH_3})-\mathrm{CH_2}-\right]_x\left[-\mathrm{C(CH_3)}(\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{O}-\mathrm{C_2H_5})-\mathrm{CH_2}-\right]_y\left[-\mathrm{C(CH_3)}(\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{OH})-\mathrm{CH_2}-\right]_z \tag{5}$$

PMMA/PEMA 共聚物的碱性基团

引入一个或多个小链的醇基(甲基、丙基、丁基或它们的组合)由聚甲基丙烯酸会形成大量的酯类。它们都或多或少地含有大量的甲基丙烯酸基团,它将导致强烈吸附在氧化物粉末的表面(Boch 和 Chartier,1988)。甲酯(PMMA)和乙烯酯(PEMA)的组合是最常用的。

它们有优异的热塑性能,在惰性气氛中通过解聚而降解,并有低的残余灰分含量。主要用于多层元件的薄片的大规模生产。B7 丙烯酸剂(Rohm 和 Haas,美国)是非常普遍的一种粘结剂体系,它由 PEMA(62.3%),PMMA(37.1%)和聚甲基丙烯酸(PMAA)(0.6%)组成。它对氧化物粉末的分散性能可与其它丙烯酸组分(PM685,Rohm,德国)基本相当。这有利于叠层的生产。

· p. 221 ·

7.3.2.2 增塑剂

由于它们相互交联的链,大多数所描述的聚合物粘结剂有远高于室温的玻璃转化温度 T_g。即使它们的拉伸强度足够的大,但用这些粘结剂生产的薄片不能足够弯曲以满足可靠的加工。增塑剂能够将 T_g 移至所希望的温度值,接近或低于室温,只可惜是以牺牲带的强度为代价(Bohnlein-Mauβ 等,1992;Moreno,1992a;Roosen,1988;McHale,1991;Kittel,1976a)。

表 7-5 流延成型的粘结剂和增塑剂的选择

粘结剂	塑化剂
乙基纤维素	二乙基草酸酯
PVA	甘油
	三乙烯乙二醇
PVAc+PVC	丁(基)·苄(基)邻苯二甲酸酯
	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)
	聚乙二醇(PEG)
PVB	三乙烯乙二醇 己烷
	邻苯二甲酸二丁酯
	邻苯二甲酸二辛酯(DOP)
	聚乙二醇
PMMA,PEMA	聚乙二醇
	丁(基)·苄(基)邻苯二甲酸酯
	邻苯二甲酸二丁酯
	邻苯二甲酸二辛酯
丙烯酸共聚物	丁(基)·苄(基)邻苯二甲酸酯
胶乳	邻苯二甲酸二丁酯
	聚乙二醇
	甘油

这种聚合物的软化机制可描述为当增塑剂将自身附着于由链的结点所造成的活性中心时,分子内键合的断裂(Bohnlein-Mauβ 等,1992)。这是一种与聚合物溶剂化相容的工艺。实际上,增塑剂可以定义为几乎无蒸发的“重”溶剂(Boch 和 Chartier,1988)。它们的分子量最好在 300—400 的范围内,其沸点温度应该至少高于 200℃。

成型适当的半干坯带所必须的增塑剂量常常超过粘结剂的总重量。然而,就它对生带的强度的影响而言,它的含量应该保持尽可能的低,即增塑剂应该是高效率的。另外它们应该蒸发后没有残留物、并且在化学和物理上是稳定的,而且便宜、无毒。

表 7-5 中给出了最为广泛使用的合适的粘结剂/增塑剂体系。

7.3.2.3 溶剂

既然液体介质的作用肯定不限于溶剂化,那么将在流延成型中使用暂时液态载体称为溶剂这一名称已经变得非常普遍。当考

虑到它们必须同时起到的主要作用时，液体介质的真正意义便变得明朗：

——溶解粘结剂、增塑剂和添加剂；

——分散陶瓷颗粒粉末；

——提供浆料合适的粘度；

——在适当的温度完全蒸发；

——保证生带无缺陷的固化。

• p. 222 •

另一方面，由于它们大量使用，并且在大多数情况下不容易再生，它们应该是便宜的，并且不应该对健康和环境造成过分危害。

在 7.3.2.1 节中部分概括地阐述了控制聚合物溶解的机制。事实上，对一确定化学组成的粘结剂体系，技术人员常常面临着选择合适溶剂的问题。为了能够给出解决这一问题的一些普遍方法，有必要较深入地研究一下控制这一过程的一些细节。

溶剂分子和固体之间的分子间相互作用力的性质可以按照它们的原子起源来分类：

——离子力；

——偶极子/偶极子力；

——氢键力；

——van der Waals 力。

如果考虑聚合物的话，离子力影响最小。然而，溶剂和聚合物两者都有永久极性基团的话，如—C=O—，—C—O—，—C—N=或—C—NO_2，或者它们中有一个有永久极性基团，并能够在其它分子内诱导极性基团的话，会发生偶极子/偶极子力作用力。氢键与(—OH)或(—NH_2)基团(水、乙醇、乙二醇、酰胺)内的氢原子有被附着于接收基团[如—C—O—，—C=O，—NH_2(酯、酮)]的倾向有关。范德瓦尔斯力无处不在。如果分子的原子之间的距离变小，通过电子/原子核的位移在它们两中足以诱导偶极子，那么便产生 van der Waals 力(Kittel，1976b)。

作为一个有一些重要例外的、普遍的、仅仅是定性的有效规则，一种液体作为某种粘结剂的合适溶剂的标准可被定义为：溶剂和粘结剂的化学结构应在它们的功能基团上(即主要是它们的极性)相互类似，并且/或者它们应该由产生氢键的相应基团组成。

对增塑剂和添加剂的溶液，甚至对溶剂的互溶，这点仍然是相当有效的。在表 7-6 中给出了流延成型常用的溶剂。其它一些相关特性中，例如沸点、汽化热、蒸发速率和溶剂的粘度、实测极化值等，可给出溶解度的粗略估计值。在本世纪 60 年代，Dimroth 和 Reichardt 引入了这样一个值，即 $E_T(30)$[在 Reichardt(1979)和 Langhals(1982)文献中定义和举例]。它代表所有对溶剂极性的贡献，可通过测量一种标准物质溶解在这种溶剂中及溶解在完全非极性已烷中的摩尔电子激活能(kJ/mol)的变化来确定。

• p. 223 •

在实际中使用混合溶剂非常普遍。这不仅有利于使各种有机成分有更大的适用性，而且因为人们都熟知聚合物在溶剂的最佳混合物中比在任何一种单独液体中更容易溶解。所谓“动力学溶剂”(小分子如乙醇)和“热力学溶剂”(酯、酮例如乙甲基酮)的混合物是最有效的，于是可以将它用于减少必要的溶剂量(Moreno，1992b；Morris 和 Cannon，1986)。

溶剂的共沸混合物常常被推荐，尤其适用于有机基粘结剂体系(Boch 和 Chartier，

1988)。它们提供良好的溶解特性,并且溶剂能以恒定的组分蒸发。因此表7-7中列出了一些二元和三元的共沸体系。

表7-6 所选择的一些溶剂的特征参数

溶剂	沸点(℃)	蒸发速率(n丁基醋酸酯=1)	汽化热(J/g)	25℃粘度(mPa·s)	极性 $E_T(30)$(kJ/mol)	相对介电常数	表面张力(mN/m)
水	100	0.16	2260	1	264	80	73
甲醇	65	3.70	1100	0.6	232	33	23
乙醇	78	2.65	860	1.2	217	24	23
丁醇	118	0.44	578	2.9	210	18	22
苄(基)醇	205	<0.01	415	5.8	213	13	35
正丙醇	82	2.08	578	2.4	204	18	22
乙二醇	198	<0.01	800	20.0	236	37	48
乙基醋酸酯	77	4.59	360	0.4	160	6	23
丁基醋酸酯	127	1.00	310	0.5	155	5	26
甲乙基酮	80	4.59	444	0.4	173	18	25
丙酮	56	7.70	524	0.3	177	21	25
三氯乙烯	86	4.90	243	0.4	150	3	25
甲苯	110	1.96	352	0.6	142	2	29
p二甲苯	140	0.55	327	0.7	141	2	28
环己酮	155	0.24	427	0.8	171	18	35

· p.244 ·

表7-7 共沸体系

(a)二元体系

组分1	wt%	组分2	wt%	沸点℃
甲基乙基酮	88.6	水	11.4	73.6
甲基乙基酮	40	乙醇	60	74.8
甲基乙基酮	30	正丙醇	70	77.3
甲基乙基酮	86	甲醇	14	55.9
乙醇	95.6	水	4.4	78.2
乙醇	27	三氯乙烯	73	70.9
乙醇	68	甲苯	32	76.7
正丙醇	87.7	水	12.3	80.4
正丙醇	30	三氯乙烯	70	75.5
正丙醇	21	乙酸酯	79	75.3
正丙醇	52	丁基醋酸酯	48	80.1
正丙醇	48	丁醇	52	82.3
n丁基醋酸酯	71.3	水	28.7	90.2
n丁基醋酸酯	53	n丁基醋酸酯	47	113.5
m二甲苯	20	n丁醇	80	116.0
p二甲苯	17	正丙醇	83	107.5
丙酮	88	甲醇	12	55.9

续表 7-7

b)三元体系

组分 1	wt%	组分 2	wt%	组分 3	wt%	沸点(℃)
甲基乙基酮	81	水	8	乙醇	11	73.5
三氯乙烯	69	乙醇	26	水	5	67.3
n-丁基醋酸酯	35.3	*n*-丁醇	27.4	水	37.3	89.4
乙酸酯	83.2	乙醇	9.0	水	7.8	70.3
正丙醋酸酯	63.7	正丙醇	26.2	水	10.1	76.1

另一方面,也有良好的理由使用非共沸溶剂混合物。按照它们不同的蒸发速率连续地挥发,它们沸点的多样性可以产生干燥条件较高的可变性。

在流延成型浆料中,溶剂的第二个重要的任务是提供陶瓷粉末的分散介质。就这点而言,材料的表面特性是重要的,即固-液界面的物理和化学现象必须被重视。

就表观而言,固体颗粒在液体介质中的浸润可以描述为:在被其自身的蒸气或空气包围的表面自由能($w_{S/V}$)与被液体包围的相同颗粒在液体的表面自由能量($w_{S/L}$)的交换。因此单位面积的表面自由能(w)与单位长度的表面张力(γ)相等,单位面积能量差可以计算

$$\Delta w = \gamma_{S/L} - \gamma_{S/V} \tag{7-1}$$

将之与著名的描述一滴液体与平的固体表面接触时的接触角δ(见图 7-18)的杨氏方程

$$\gamma_{S/V} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/V}\cos\delta \tag{7-2}$$

相结合,单位粉末表面分散的总功的表达式可推导为

$$\Delta w = \gamma_{L/V}\cos\delta \tag{7-3}$$

· p. 225 ·

如果 Δw 是正的,即 $\delta>90$,为了使粉末分散必须在体系中增加能量(通过搅拌或研磨),并且液体被认为不润湿粉末。但是如果 $0°\leqslant\delta<90°$,分散过程产生能量,并且固体被溶剂润湿。然而,可以表明只有在 $\delta=0°$时,同时铺展润湿,即没有任何中间能量消耗,粉末立即完全浸润。而在 $0°<\delta<90°$的所有其它情况,粉末飘浮在液体的表面,如果没有提供

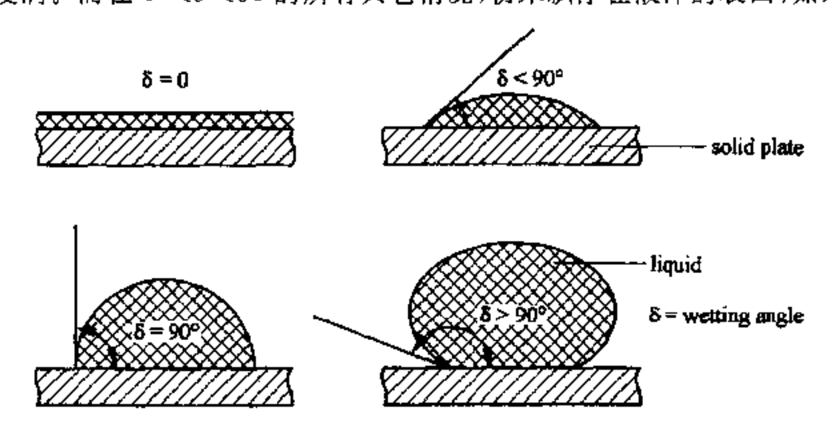
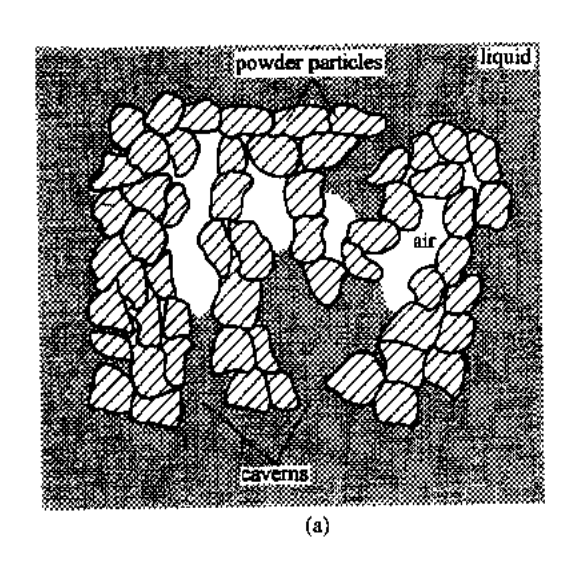


图 7-18 液体在固体表面上的不同润湿条件。如果 $\delta<90°$时,润湿发生。如果 $\delta=0°$时,液体在固体表面上铺展。如果 $\delta>90°$,液体被认为是非润湿的

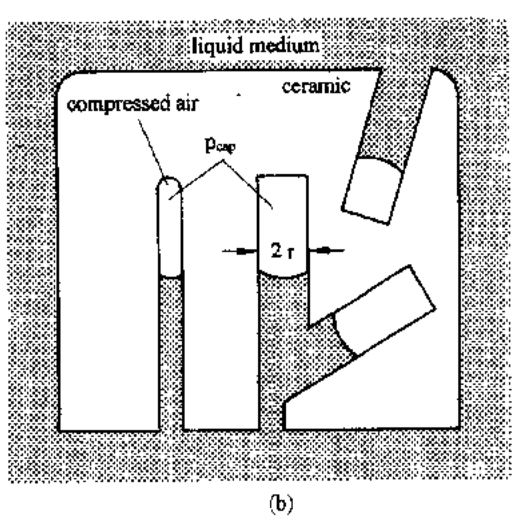
某些少量的能量(重力或搅拌),即使整个过程产生了一定数量的额外能量,它也不会被浸没。

陶瓷干粉总是存在一定程度的团聚,形成有不同深度和宽度的通道和孔洞的弱结合结构。将这些孔洞模拟成半径为 r 的毛细管,一头封闭,如图 7-19 所示。液体进入这些管所需的压力可以表示为

$$p_{cap} = -(2/r)\gamma_{L/V}\cos\delta \qquad (7\text{-}4)$$



(a)



(b)

图 7-19 用毛细管模拟团聚孔。(a)原始颗粒的粉末团聚体示意图,其中含有一端封闭的孔洞。(b)孔洞可以大致模拟成不同直径的毛细管。当与润湿液体接触后,孔内的空气在某种程度上被压缩(p_{cap}),这有助于打碎弱的团聚体

这个压力是负值(即 $0°\leqslant\delta\leqslant 90°$)表明同时渗透。在这种情形时,孔洞内的空气被压缩,使 p_{cap}的绝对值升高,并足以使弱团聚键合破碎,如果 δ 接近 0°时,而且 $\gamma_{L/V}$较大时,情况更是如此。事实上,通过使用润湿剂,润湿角可能变至接近于零。然而这常常是通过降低液体的表面张力 $\gamma_{L/V}$来实现,因此对这两个值来说,润湿必须被优化(McHale,1991)。应该指出通过这种效应破碎的团聚体,并没有严格要求孔的一端封闭,即使在有更多开口气孔的团聚结构中,气泡可以被夹在中间,并被毛细管力压缩,导致相似的作用。然而,理论上而言,团聚体的破碎有必要有一些来自研磨或搅拌的外加机械能。

溶剂对形成合适浆料粘度的影响将在随后的 7.3.2.5 部分论述。当提出控制流延片干燥的工艺(见 7.4.2 部分)的情况时,论述溶剂蒸发的问题更为适合。

· p. 226 ·

7.3.2.4 功能添加剂

陶瓷颗粒在液体中的分散一般说来是很不稳定和不均匀的,因为微小的颗粒有重新聚合成大团聚体的明显趋势。由此产生的这些颗粒簇的快速沉淀引起了不希望出现的分层效应。原始颗粒越小,液体悬浮介质的极性越强,则分层效应越明显,如在水基体系里。一定量的团聚体可能对例如多层基片这样的应用有利。但即使那样,浆料中未受控制的团聚体将对生带的性质和进一步加工产生不利后果。

因此，大多数流延浆料含有特殊的分散剂和临时性的添加剂，它们能够控制颗粒团聚的程度和团聚体的强度。因此，即使只能够提供很简单的总结，在这里讨论一些控制分散过程的基本方面仍然是合适和有益的。可以参考有关这个问题综合性的文献（Shaw，1975a；Temperley 和 Trevena，1978；Parfitt 和 Roshester，1983；Tadros，1984a；Parfitt，1986b）。

颗粒在液体介质中的团聚效应能用颗粒间的吸引和排斥力或它们的势能 V_a 和 V_r 来描述。两个理想化的颗粒相互作用的总势能 V_t，可以由三个主要部分的叠加来决定：

$$V_t = V_a(\text{范德瓦尔斯力}) + V_r(\text{静电作用}) + V_s(\text{空间位阻作用})$$

范德瓦尔斯引力无处不在，因为它们产生于颗粒表面的原子通过永久或诱导的电子/核偶极子而形成的相互作用。

排斥性的静电力产生于带相同电性电荷的颗粒间的相互作用。它们普遍存在于高介电常数的极性溶剂（特别是水）中，并且在大多数以有机物为基的浆料体系中就不那么重要了。

相反，排斥性的空间位阻力在非极性的有机溶剂中占主导地位，而静电力很可能是小的。这是由吸附在颗粒表面的长链大分子相互作用引起的。

在实际的流延悬浮液中，空间位阻和静电排斥力一般同时存在。但是，如果人们考虑到它们的抽象表现形式看成只是多数情形中的特例，为了清楚起见，可以分别讨论这些效应。

静电稳定作用

基于以上考虑，将更详细地描述溶解在高极性介质中（例如水）颗粒分散的静电排斥稳定情形，随后介绍由 Deryaguin，Landau，Verwey 和 Overbeek 提出的被称为 DLVO 的理论方法（Deryaguin 和 Landau，1941；Verwey 和 Overbeek，1948）。

• p. 227 •

这种颗粒-颗粒相互作用模型产生的结果的某些细节经常是矛盾的，因此需要许多修正和改进。然而，它的基本概念的正确性是不容质疑的。通过在上下文中描述与此有关的该理论的基本原理，我们有机会在介绍这个表面科学的物理化学领域中所使用的特殊术语，并且集中讨论用来描述相关现象的特殊方法。

DLVO 理论起始于两个颗粒间范德瓦尔斯力吸引能相对于颗粒间距的函数表达式。总的相互作用能可以通过再加上一项带等量电荷两颗粒间的排斥库仑能来算出。这样就可以画出如图 7-20 所示的势能图。

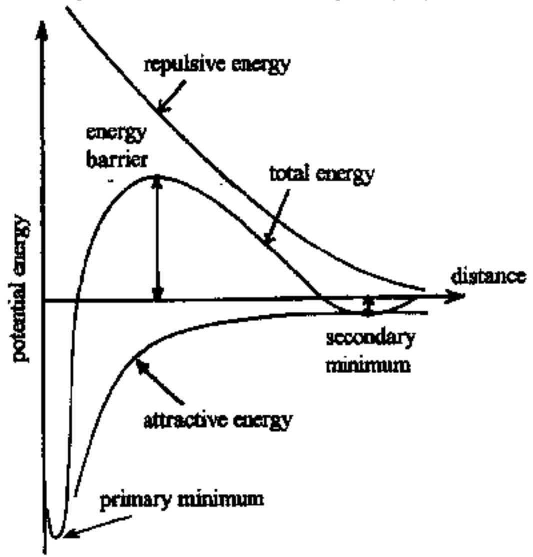


图 7-20　两个带电颗粒间吸引和排斥叠加的势能曲线。势垒防止了颗粒间过分接近和深的第一能量极小值处的强烈相互吸引。在更大的间距处会出现一个平的第二极小值，使颗粒间固定在这个距离处

在颗粒间距很小处，有一个深的最小能量势阱，说明此处的颗粒团聚体有较高的强度。在中等距离处，会出现一个或大或小明显的正能垒，这取决于颗粒表面和液体介质的性质（如颗粒表面电位，液体介电常数，电解质离子的浓度和价数）。而在更大距离的地方，相互作用能变为零。如果能垒比颗粒热运动能量高，团聚就被阻止，颗粒彼此间保持一定距离。

在特定条件下，如颗粒粒径很大而且有适当的电解质浓度，就可能会出现一个平的第二能量极小值。这会使颗粒固定在较大的相互间距处——这种糊状体系被称为絮凝稳定。因为能级较低，这种絮凝状态是可逆的，即颗粒很容易被重新分散，例如通过搅拌或流延时剪切力的作用(Parfitt，1986a)。

电荷的产生、特性和分布是很有趣的。可能的机制是通过颗粒离子离解或选择性溶解而离子化，但是它们很少出现在陶瓷分散体系中。在这一领域中最常见的电荷来源是在颗粒表面吸附离子或偶极子，这些离子或偶极子来自于悬浮介质（例如，水的 H^+ 和 OH^- 离子）或浆料中的小阳离子或小阴离子电解质(NH_4^+，SO_3^{2-})。

• p. 228 •

中性氧化物颗粒表面和甚至是部分氧化的氮化物和碳化物表面，例如，在水分于存在时，会形成羟化的两性基团（Me 代表金属离子）(Parish 等，1985)。

$$\begin{array}{cc} & | \quad\;\; | \\ & -\mathrm{Me}-\mathrm{O} \\ & | \quad\;\; | \\ & -\mathrm{O}-\mathrm{Me} \\ & | \quad\;\; | \end{array} + H_2O \Leftrightarrow \begin{array}{c} | \quad\;\; | \\ -\mathrm{Me}-\mathrm{O}-\mathrm{H} \\ | \quad\;\; | \\ -\mathrm{O}-\mathrm{Me}-\mathrm{OH} \\ | \quad\;\; | \end{array} \tag{6}$$

根据离子环境的 pH 值，它们将或者解离形成带负电的表面离子

$$\begin{array}{c} | \quad\;\; | \\ -\mathrm{Me}-\mathrm{O}-\mathrm{H} \\ | \quad\;\; | \\ -\mathrm{O}-\mathrm{Me}-\mathrm{OH} \\ | \quad\;\; | \end{array} \Leftrightarrow \begin{array}{c} | \quad\;\; | \\ -\mathrm{Me}-\mathrm{O}^{(-)} + \mathrm{H}^{(+)} \\ | \quad\;\; | \\ -\mathrm{O}-\mathrm{Me}-\mathrm{OH} \\ | \quad\;\; | \end{array} \tag{7}$$

或者在极性很强的 OH 基团上从介质中结合 H^+ 离子，从而带正电。

$$\begin{array}{c} | \quad\;\; | \\ -\mathrm{Me}-\mathrm{O}-\mathrm{H} \\ | \quad\;\; | \\ -\mathrm{O}-\mathrm{Me}-\mathrm{OH} \\ | \quad\;\; | \end{array} + \mathrm{H}^{(+)} \Leftrightarrow \begin{array}{c} | \quad\;\; | \\ -\mathrm{Me}-\mathrm{O}-\mathrm{H} \\ | \quad\;\; | \\ -\mathrm{O}-\mathrm{Me}-\mathrm{OH} \\ | \quad\;\; | \quad\;\; \ddots \\ \qquad\qquad\quad \mathrm{H}^{(+)} \end{array} \tag{8}$$

在高 pH 值时，表面位置带负电的占优势(Morrison，1983)，而在低 pH 值时（即 H^+ 浓度高），总的静电荷将是正的。因而在某个 pH_{zpc} 时，即所谓的零电荷点，没有净表面电荷存在。

一个重要的事实是带电的颗粒表面位置从溶液中吸引相应的反离子。它们分布在颗粒周围，其中的一部分与表面键合。根据 Stern 的所谓“双电层理论”(Jackcock，1986)，它们将产生一个牢固结合的、不可移动的带电分子薄层（Stern 层），而更大一部分反离子形成了松散结合分子的邻近层，更深地扩展至介质中（扩散层）（图 7-21）。Stern 层必须被认为是颗粒的一个组成部分，有效表面电荷（例如，引起颗粒间相互排斥力）将是真实的表面电荷减去一般来说较小的 Stern 层相反电荷。

• p. 229 •

从电动现象(如从测量颗粒在电场中的运动),可以推导出 Stern 层和液体之间的电位差。这个所谓的 ζ 电位(特别是它和一些参数如 pH 值和液体介电常数,或浆料中颗粒和电解质的种类和浓度的依赖关系)对带离子的分散体系的稳定和特性极为重要。对氧化物颗粒来说,ζ 电位一般在低 pH 值是正的,而在高 pH 值是负的,在所谓的等电点 pH_{iep} 处 ζ 电位为零(图 7-22)。

离子的分散体系只有当它们有一个高的 ζ 电位绝对值时,即将它们的 pH 值调节到远离等电点时,才是稳定的。作为一个经验规律,对长期稳定的一个分散体系,不低于 ±30mV的 ζ 电位是必须(Smith,1986)。测量这种电位的方法将在 7.3.3 节叙述。

如果溶液中含有另外的电解质添加剂,它们将和溶剂离子争夺颗粒表面带电位置。在高价电解质离子的情况下,根据平衡化学方程式,它们的选择性吸附甚至会改变 Stern 层的电荷符号,并且因此改变 ζ 电位的符号。

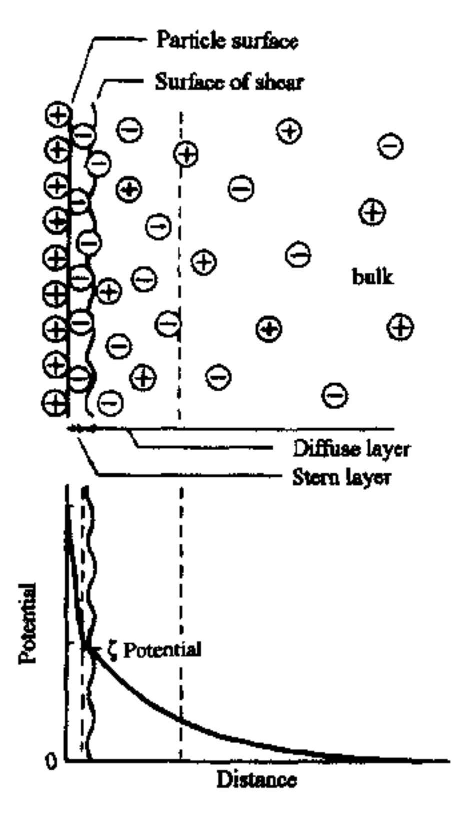


图 7-21 Stern 理论的双电层结构。在 Stern 层的固定带电分子和扩散层的可移动带电分子之间界面上的电位定义为 ζ 电位(根据 Shaw,1975a)

$$
\begin{aligned}
&-\mathrm{Me}-\mathrm{O}^{(-)} + \mathrm{K}^{(2+)} \Leftrightarrow -\mathrm{Me}-\mathrm{O}-\mathrm{K}^{(+)} \\
&-\mathrm{Me}-\mathrm{OH}_2^{(+)} + \mathrm{A}^{(2-)} \Leftrightarrow -\mathrm{Me}-\mathrm{OH}_2-\mathrm{A}^{(-)}
\end{aligned}
\tag{9}
$$

C^{2+}和 A^{2-}分别代表两价的电解质阳离子和阴离子。

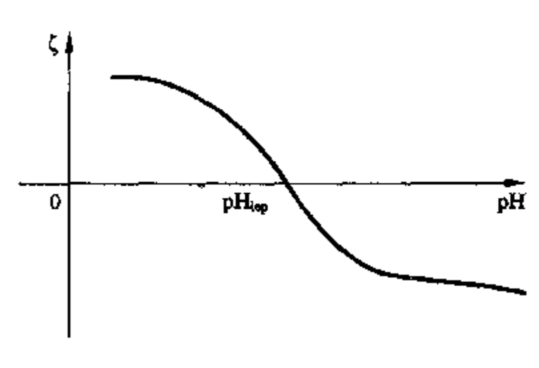


图 7-22 典型的氧化物陶瓷颗粒分散体系电位/pH 值关系。ζ 电位在等电点(pH_{iep})处为零

在这里,分子中包含一个极性或离子的亲水的"头"和一个非极性憎水的线状或枝状烃类"尾巴"的表面活性剂很有效。这些所谓的表面活性剂(Tormey,1987;Mikeska 和 Cannon,1988;Ottewill,1984),被分为阴离子型,阳离子型,两性离子型或非离子型,它们能减小液体(特别是水)的表面和界面张力。它们被广泛用来增加液体介质的湿润性和使分散体系和乳液稳定。

非离子型表面活性剂带有 OH 基团,有可能以氢键和表面键合。它们可能和离子型

表面活性剂同时使用在同一分散体系中。阳离子表面活性剂一般为碱性。它们通常有毒而不常用。两性离子表面活性剂如著名的甘油三酸酯含有阴离子和阳离子基团，根据颗粒表面和浆料中的外界条件能够产生不同种类的键合，它们一般不溶于水。

阴离子和非离子表面活性剂，甚至它们的混合物，是很常用的分散稳定剂。憎水链最好含有 10—20 个碳原子，这些碳原子能被氧原子，双键，酰胺基和其它功能团隔开。阴离子表面活性剂事实上是酸性的，可能会干扰聚合组分。最常用的亲水头基团阴离子是羧化物、磺酸盐、硫酸盐和磷酸盐。乙氧链和羟基是非离子表面活性剂的优先头基团。

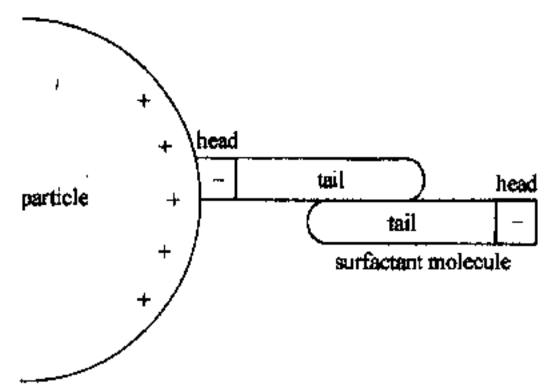


图 7-23 由于形成表面活性剂分子半胶束而导致的颗粒电荷符号反转（根据 Mikeska 和 Cannon，1984）

• p. 230 •

在高极性的介质（水）中不带电的表面（如聚合物胶体颗粒）上的吸附一般归因于极性分子产生的强排斥力。当表面活性剂含离子的部分溶解于介质中时，它们对烃类尾巴产生作用。因此表面活性剂分子的尾巴朝向颗粒表面，垂直于颗粒和水的界面。

在带电颗粒的情形下，情况一般复杂得多。根据电荷的符号，在颗粒的电荷和离子头之间可能有一个排斥力或吸引力。在后一种情况中，尾巴可能伸进或多或少带极性的介质中。如果研究的是水，那么它们非常憎水的尾巴将吸附其它离子的尾巴，形成所谓的半胶束，表面活性剂的离子头朝向介质。结果将引起总体电荷符号反转（图 7-23）。

这种极性反转不会在极性低的液体（如乙醇）中发生，因为那时尾巴的憎水行为不很重要了。Stern 层可能保持其电荷符号，即例如在阴离子表面活性剂存在时保持为正。但是，ζ 电位的变化自然会强烈地向较小的 pH 值方向移动（Mikeska 和 Cannon，1984）。在其它情形，憎水的尾巴可能会被挤出介质，并且在空间位阻排斥作用下，会平行于表面排列。

表面活性剂的一个特征是在某个浓度时，这些分子会聚集形成更大的单元，称为胶束。这些集合的形状很易变（球形，管状，板状等等），但它们的一般结构特征表明存在水分子对表面活性剂的烃类尾巴的排斥作用。憎水的链形成一个内核，而亲水头形成外表面（图 7-24）（Cooper，1964）。这种聚集现象发生的浓度，即所谓的临界胶束浓度（c. m. c. ），取决于表面活性剂的类型和温度。在 c. m. c. 点，表面活性剂的溶解度急剧增大，而它的活性保持不变。

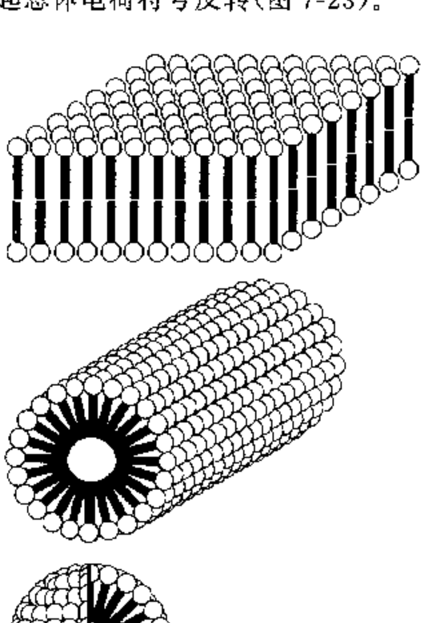


图 7-24 某些胶束结构示意图

水溶性高分子分散相被认为是流延工艺的合适粘结剂（见 7.3.2.1 节）。高分子胶粒可以成功地稳

定在水介质中，例如，通过离子表面活性剂的静电稳定。这些分子的尾巴通过氢键结合在高分子颗粒的表面，而离子头指向水介质中。显然，在单一分散体系中粘结剂和粉料颗粒同时静电稳定可能有困难，因为操作范围将变得很窄。在这种情况下，至少是部分使用其它方法如空间位阻稳定将更合适。

· p. 231 ·

另一类现代制浆技术中广泛使用的，有趣的静电稳定剂是所谓的聚电解质。这些是分子量很高的(可达 20000)聚羧基氧化物盐。它们含有大量的酸位置，随着溶液 pH 值升高而逐渐解离。例如，聚丙烯酸(PMAA)的钠盐结构如下：

$n\approx 50$ 的 PMAANa 盐

$$\left[\begin{array}{cccccc} CH_3 & H & CH_3 & H & CH_3 & H \\ | & | & | & | & | & | \\ -C- & -C- & -C- & -C- & -C- & -C- \\ | & | & | & | & | & | \\ COONa & H & COONa & H & COONa & H \end{array}\right]_n \tag{10}$$

在 pH 值大于 4 左右时，COONa 基团开始解离，在 pH 为 9 左右时完全解离，从而使每个分子带有约 150 个呈负电荷的酸位置(Cesarano 等，1988)。作为反离子的这些阴离子与带正电的表面位置结合。在那里，即使聚合物浓度很低时，它们大量过剩的负电荷也会使 ζ 电位的符号改变(图 7-25)。

· p. 232 ·

这里假设分散体系的 pH 值比 4 大(为了充分解离)而比 pH_{iep} 小，在 pH_{iep} 时一般不发生吸附。对最大稳定的分散体系来说，每平方米颗粒表面的吸附剂量必须和它的解离度相匹配，这可能会引起低 pH_{iep} 粉料的操作范围狭窄(Morrison，1985)。

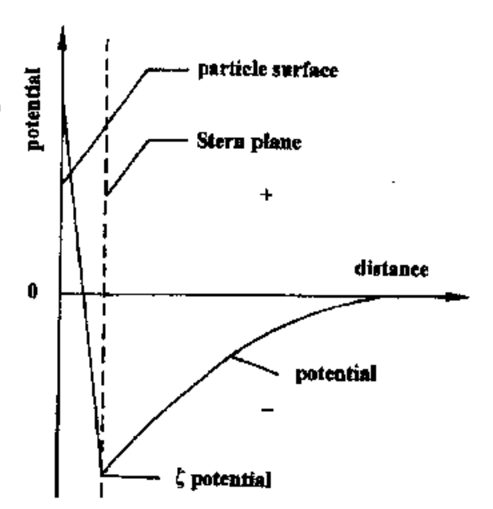


图 7-25　由于吸附多价反离子引起的 ζ 电位符号反转。如果带负电的聚电解质吸附在带正电的颗粒表面，ζ 电位(即 Stern 面处的电位)变为负值(根据 Shaw，1975a)

而且，PMAA 离子能和表面位置多点键合，形成环和尾。因此它们甚至在低聚合物浓度下覆盖颗粒表面，建立一种额外的排斥作用，用“静电空间位阻”来表示之(图 7-26)。这种分散剂很有效，能够很好地稳定流延用的亚微米级的高浓度水基悬浮体。它们甚至能在混合颗粒的浆料中起作用。对纳米级颗粒来说，有机物吸附层的尺寸和颗粒的尺寸相当，因此限制了它们在悬浮体中的相互紧密接近。因此对这种粉料，不能制出高浓度浆料和致密的素坯基片。

空间位阻稳定

在低介电常数的非极性有机物体系中(芳香族，脂肪族)，静电排斥并不重要，而长链聚合物分子的吸附稳定起主要作用。再简化一下机理，带有酸性或碱性头基团的烃类或两

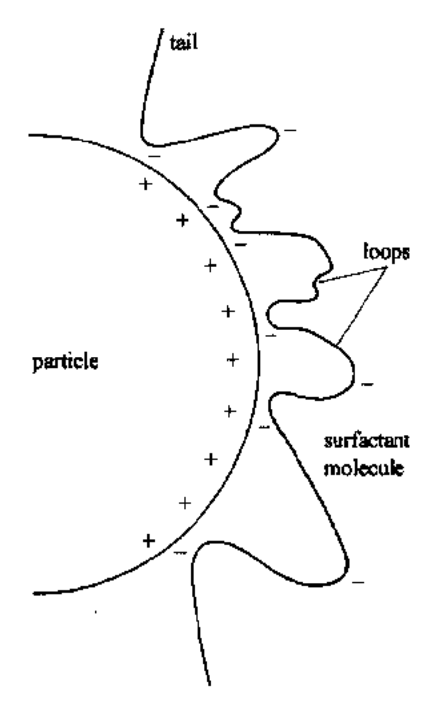


图 7-26 静电空间位阻的原理图。多点键合的表面活性剂分子有许多带电点。多余电荷引起了颗粒表面电荷反转，在颗粒间形成排斥性的静电力。高分子链的“环”和“尾”产生额外的空间位阻排斥力

性(既亲水又亲油)共聚物(即在同一分子中同时含有亲水和亲油基团，如磷酸酯(Bast，1990))组成的大分子，通过适当的结合基团吸附在颗粒表面，而分子的其余部分伸入液体介质。这些烃链产生了空间位阻效应，链间相互作用的排斥力防止颗粒过于靠近(图 7-27)。此类中的一种很有效的分散剂是鲱鱼油。它通过羧酸基团吸附在颗粒表面。

• p. 233 •

如果：(1)能够实现高分子在颗粒表面的良好结合，(2)高分子的环和尾和液体介质相容，(3)高分子覆盖了颗粒表面的大部分而且覆盖层足够厚，则稳定效果显著(Sacks 和 Scheiffele，1986；Tadros，1982)。

颗粒结合能够通过如高分子的羟基和氧化物表面间的氢键来实现，或者如果表面活性剂分子较短的话，还可以通过酸碱反应来实现。单个聚合物分子合适的侧基团的多点结合是很有效的，因为聚合物分子形成环和尾，覆盖了很大一部分表面(图 7-28)。分子的这些部分应和介质相容，即它们应能很好地溶剂化。如果不是这样，则理论预言高分子链间会有一个吸引作用而不是一个起稳定作用的空间位阻排斥作用。

在空间位阻稳定上，分子量大于 10 000 的长链高分子比短的分子更有效，因为它们形成了更厚的吸附层，这种体系对工艺参数的波动并不十分敏感。

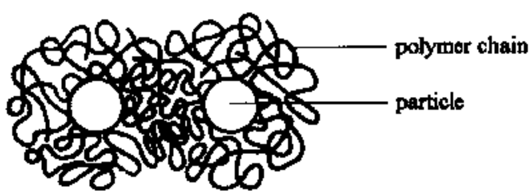


图 7-27 由长的高分子烃链引起的空间位阻稳定效应示意图(根据 Bohnlein-Manβ 等，1992)

由此可见，如果它们的分子含有既能结合(A)又能稳定(B)的特殊部分，则它们将很适用于稳定作用。根据 A 和 B 的组成、它们的顺序和它们在分子中的位置来剪裁和优化，形成适当的 AB 嵌段共聚物，以便最好地解决实际问题，这样便可以实现嵌段共聚物对颗粒的稳定作用(Bohnlein-Mauβ 等，1992；Dawkins 等，1982)。

对空间位阻排斥力(V_r)和吸引力(V_a)的势能来说，其叠加后的一般形式会如图 7-29。排斥势能(V_r)来自于带吸附高分子层颗粒间的相互作用。这种空间位阻排斥作用有两个主要部分。第一个来自于自由能的增加，第二个来自于高分子链互相交错引起的熵减小(Tadros，1984)。不存在近距离处的第一极小值，因为覆盖颗粒的高分子将阻止颗粒的过分接近。

• p. 234 •

第二极小值对短链高分子来说较深，对大分子来说较浅，并且依赖于高分子在体系中

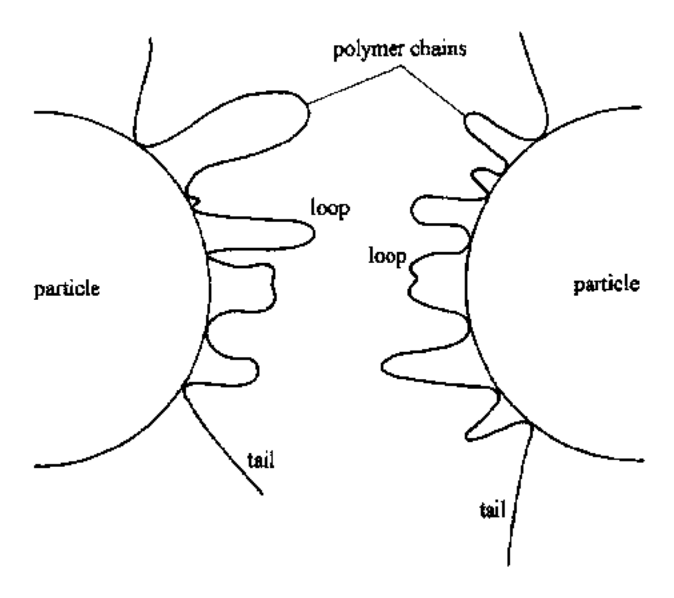


图 7-28　通过氢键多点结合的高分子对颗粒的很有效的空间位阻稳定作用

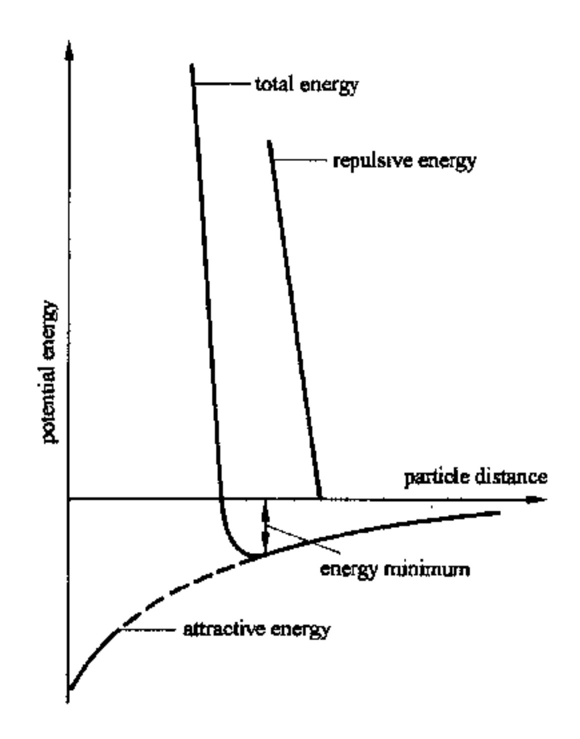


图 7-29　空间位阻稳定的相互作用总势能。近距离处的高势垒阻止颗粒间过分接近(无第一极小值)(根据 Tadros,1984b)

的溶解能力。这个第二极小值是产生可逆絮凝的原因,可逆絮凝可能是希望的,也可能不是希望的。如果第二极小值很显著,甚至可能引起悬浮体的凝胶化。而且,和静电稳定悬浮体相比,大多数空间位阻稳定悬浮体对温度变化非常敏感,冷却或加热都会絮凝。这种效应是可逆的,并且可以归因于高分子溶解度的特殊温度依赖性。

在表 7-8 中列出了一小部分流延体系常用的分散剂。

表 7-8 用于流延浆料的分散剂

用于静电稳定的分散剂	
水基体系	非水基体系
硅酸钠	氯仿
碳酸钠	亚甲基氯
聚磷酸钠	酮,脂类
聚磷酸铵	乙腈
	甲基乙基酮+甲醇
表面活性剂	
非离子表面活性剂	阳离子表面活性剂
caster 油乙氧基化物	脂肪酸胺
二乙醇胺[俗]、二羟乙基胺	氧化胺
甘油酯	酰胺衍生物
阴离子表面活性剂	两性表面活性剂
磷酸单酯和双酯	三酸甘油酯
羧酸酯,甘油酯	聚碳酸甲基酰胺盐
磺基琥珀酸酯	
用于空间位阻稳定的两性共聚物	
[A,锚固基团(anchor group);B,稳定基团]	
水基体系	非水基体系
聚氯乙烯(A)	聚乙烯(A)
聚乙烯(A)	聚氧乙烯(A)
聚甲基丙烯酸甲酯(A)	聚氯乙烯(A)
聚氧乙烯(A)	聚甲基丙烯酸甲酯(A)
聚乙烯醇(B)	聚苯乙烯(B)
聚丙烯酸(B)	聚甲基丙烯酸甲酯(B)
聚甲基丙烯酸(B)	聚正丁烯(B)
聚氧乙烯(B)	聚乙烯醋酸酯(B)
	氧化的 menhaden 鱼油(A 和 B)

作为浆料添加剂这一部分的总结,应该提到一些可能用来产生一些特殊的浆料性质或理想的干带性质的功能性的添加剂。

还记得提到过由于多组分悬浮体中各组分间不理想的相互作用引起的困难,与此一致的是添加剂的种类应保持最小。因此,有关的文献中描述的大多数浆料组成不包括任何这些特殊的功能剂。然而,在这里列举它们并且简述它们是如何使用的,可能仍是有用的(Moreno,1992a;Roosen,1988;Mchale,1991;Morris 和 Cannon,1986;Karas 等,1988)。

润湿剂主要是溶于液相的表面活化剂,用来减小液体表面张力(特别是水),提高它们对粉料和被作用物的润湿性的。因此,如前所述,这些表面活性剂也被用作分散剂。

除泡剂主要在高分子溶液(PVA)或高分子分散体系(PMAA)易产生有害的稳定泡沫的水基介质中有用,特别是搅拌过程中。防止泡沫产生(如用特殊的蜡,或用真空搅拌)要比消除泡沫有效得多。

均化剂如环己酮用于增加组分的相互溶解性,由此防止干燥时起皮。它们也增加基片的密度和拉伸强度。

防腐剂,一般很有毒,加入能抑制经常发生在水系粘结剂系统及其制出的带中的细菌

或真菌侵袭。

· p. 235 ·

控流剂:如液态聚乙烯,有时少量加入来防止基片的表面干燥太快,防止开裂。

絮凝剂是防止分散体系形成过高密度沉淀的试剂。它们通过调节悬浮体的 pH 值到接近 pH_{iep}来反作用于分散剂。

7.3.2.5　流延浆料流变学

流动的液体或相对于液相运动的物体产生剪切效应,它可用来对液体进行表征(Shaw,1975b)。为了产生某个剪切速率 dv/dx(即,液体系统内一个局部速度梯度),必须为分子或颗粒彼此相对移动提供一个足够的剪切力 τ。如果剪切应力和剪切速率之间在范围宽的参数内存在一个比例关系(如,在纯液体中),则此流变学行为称为牛顿型,比例因子 η 定义为粘度($\tau=\eta dv/dx$)。

但是,在实际的分散体系中,特别是浓悬浮体中,因为组分间的多种作用,这种行为不太可能发生。于是我们能建立一种非牛顿流体的特性,其粘度 η 本身内在地依赖于剪切速率(Russel,1987)。

· p. 236 ·

对流延浆料而言,最常见的剪切速率/剪切应力曲线是塑性体型、假塑性体型、胀流体型和触变型(图 7-30)。

塑性体的行为用存在比较显著的剪切力的屈服值来表征,在屈服值以下不发生流动。其常见于形成了结构网络的浓悬浮体中。如果屈服值很小,塑性变为假塑性,假塑性被认为是流延最合适的流变行为。假塑性和一种剪切变稀效应有关,即随剪切率增加,粘度值减小。

假塑性是弱絮凝悬浮体的特殊粘度行为,颗粒被限制在例如浅的第二能量极小值处。这种效应的机理可以被描述为如果剪切力高得足以破坏团聚体,使其俘获的液体介质释放出来(Mckinnon 和 Blum,1984)。这种剪切薄化行为对流延浆料有利。容器中未搅动的分散体的高粘度有利于使浆料不沉淀,而在流延时,较高的工作剪切速率 100—1000s^{-1}形成了更合适的低的粘度(Chartier 等,1988;Dayton 等,1984)。

胀流性,即剪切厚化,相比起来则很有害,因为它会引起制浆工艺和尤其是流延中的流动不充分。它的表现说明了一种介质和稳定性分子之间不充分相容的很浓的稳定分散体的存在。施加剪切力后,液体从颗粒间的缝隙中被挤出来,使这一局部的分散体的粘度超过了可以允许流动的上限(Hampton 等,1988)。

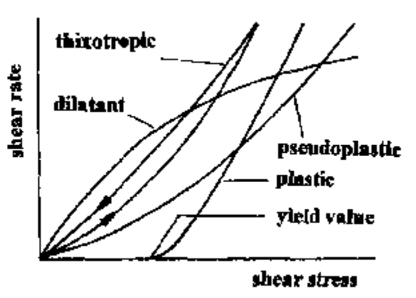


图 7-30　流延浆料的非牛顿流体特性。随着剪切速率增加,塑性、假塑性和触变性浆料的剪切应力呈线性增加(剪切变稀行为),涨流性浆料的剪切应力超线性增加(剪切厚化行为)(根据 Shaw,1975b)

触变性是一种特殊的时间依赖型流体行为。特别是空间位阻稳定的悬浮体,如果浆料放置一段时间不搅动,可能会产生一种非常弱的相互键连的骨架结构,导致有一点刚度,在测量中这种刚度甚至通过小剪切力就会被轻易破坏。如果触变性不十分显著,即

如果破坏和恢复的时间短，这种行为在基片制造的某些特殊情形是有利的。

而且浆料粘度是表征分散剂效率的合适手段。当颗粒分散在一种介质中时，体系粘度比纯液体高。这种粘度增加值的大小反映了分散程度、浆料组分的相互作用或分散剂效率等参数的一些信息。

· p. 237 ·

定义 η_0 为液体介质的粘度，η 为分散体系的粘度，则所谓的相对粘度 η_{rel} 可由它们的比值得出(Morris 和 Cannon，1986；Brau 等，1985)

$$\eta_{rel} = \eta/\eta_0 \tag{7-5}$$

在浓悬浮体情况下，η_{rel}值总是显著高于 1。在恒定的剪切率下画出相对粘度和所加静电稳定分散剂量的关系曲线，将会看到粘度显著降低，随后一般是一个很平的粘度最小值。产生这种效应的原因仍是在粉体分散过程中打开了团聚体，由此释放出了这些团聚体的空隙中俘获和固定的液体介质(Mikeska 和 Cannon，1984)。而随后的 η_{rel}增加是由于 ζ 电位的符号开始反转。

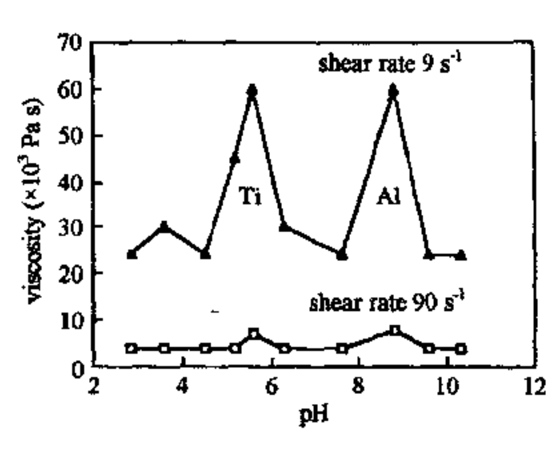


图 7-31 混合 TiO_2/Al_2O_3(1 : 2wt%)粉料的静电稳定水基悬浮体的粘度与 pH 值的关系曲线。在低剪切速率下，在 TiO_2 的等电点(pH_{iep}=5.6)和 Al_2O_3 的等电点(pH_{iep}=9.0)处可见明显的粘度极大值[根据 Rao(1987)，经 Elsevier Science 有限公司许可，The Boulevard，Langford Lane，Kidlington OX5 1GB，UK]

另外，静电稳定的悬浮体在大于或小于它们的等电点解聚。因此，低剪切速率下的粘度/pH 值曲线的特征是在等电点有一个显著的最大值。Rao(1987)报道过如果在 $9s^{-1}$的小剪切率下测量，两份氧化铝和一份氧化钛的混合分散体系甚至会出现作为 pH 值函数的两个显著的粘度最大值(图 7-31)。

仔细测量加入粉料前后粘结剂溶液的相对粘度，揭示出一个非常显著的分散效果，即高分子粘结剂如丁缩醛和聚甲基丙烯酸盐引起的粘度下降(Sacks 和 Scheiffele，1986；Braun 等，1985；Cannon 等，1988)。因此，浆料组成经常不包括额外的分散剂，这大大简化了悬浮体的制备，因此，一方面这些分散剂分子和另一方面溶剂、增塑剂和粘结剂分子的竞争吸附过程得以避免，从而使结果更加明了。

7.3.2.6 浆料制备

流延浆料制备开始过程可以被描述为陶瓷粉料和某些液体介质的搅拌或剧烈混合，例如用超声探头(Blum 和 Cannon，1985)。

· p. 238 ·

如果使用的是耐磨和抗溶解材料(如聚乙烯)，则球磨是合适的。在某些特殊情况下，球磨容器必须允许使用惰性气氛或真空条件。如果浆料粘度高，则混合和搅拌效率较低，不幸的是一般准备流延的悬浮体正是这种情形。另外，粘结剂存在时使用剧烈搅拌甚至会

破坏高分子的长链。因此，当添加浆料组分时，最好遵循某种顺序，将过程分为两个部分(Boch 和 Chartier，1988；Morris 和 Cannon，1986；Cannon 等，1986)。

第一阶段应以球磨效果为主，目标是打开颗粒团聚体和湿润粉料。因此，浆料应只包含粉料、溶剂和分散剂(Cannon 等，1989)。在搅拌过程的这一部分里，分散剂将有充分的时间去占据颗粒表面的大部分位置，这是发挥它们最佳效果的必要先决条件。

过程的第二部分应致力于将浆料与更粘的增塑剂、很粘的高分子溶液(溶剂化于一小部分溶剂中)和所有另外的功能性添加剂相混合。如果不使用特定分散剂(即如果只利用粘结剂高分子的分散性)，则球磨的第一阶段中必须使用一小部分这种高分子粘结剂。粘结剂的主要部分必须随后加入，如前所述。

球磨或混合的时间应足以达到稳定条件和高度的均一性。搅拌 24 小时再加上差不多也是这么长时间的混合，证明是足够的，粘度很低(η<1000mPa·s)，足以用于球磨。

如果流延设备要求更高的浆料粘度，粘结剂必须使用如搅拌机来分别添加。另一个更实用和有效的权宜之计是在浆料中添加一定量的溶剂来降低粘度，在混合过程的最后再蒸发掉多余的溶剂。但必须指出，如果使用非共沸的混合溶剂，由于不同的挥发性，在这一过程中它们在浆料中的组成将改变。

磨细和混合后，浆料中一般会有一定量的空气，流延前必须抽真空除去。因此，由于溶剂损失而引起的浆料粘度增加在制定浆料组成时必须考虑到。除气必须持续到达到理想的浆料粘度值为止。

最后，在即将流延前，必须通过过细筛(5—30μm 孔)来除去浆料中的有机或无机残渣如粘结剂块或球磨介质的小残屑(Wiliams，1976；Shanefield 和 Mistler，1976)。

表 7-9 中编辑了一些流延用的典型浆料组成。

表 7-9 实用浆料配方举例(wt%)

陶瓷粉料		溶剂		粘结剂		塑化剂		分散剂		特种添加剂		参考文献
Al_2O_3	59.5	乙醇	8.9	PVB	2.4	辛基邻苯二甲酸酯	2.2	menhaden 鱼油	1.0	—		Shanefield 和 Mintler (1974)
MgO	0.1	三氯乙烯	23.2			PEG	2.6					
Al_2O_3	66.5	水	16.3	丙烯酸微乳液	7.0	BBP	3.1	芳基磺酸	2.5	三硝基甲苯	0.2	Williams (1976)
MgO	0.1					PEG	4.2			蜡化微乳液	0.1	
Al_2O_3	67.4	乙醇 MEK(共沸)	26.5	PVB 10/98	2.75	DBP	1.8	磷酸脂	0.45	—		Chartier 等(1987)
						PEG	2.0					
$BaTiO_3$(掺杂)	77.5	乙醇 MEK(共沸)	10.5	B7(30% in MEK)	7.0	BBP	2.2	磷酸脂	0.35	环己酮	0.36	Bruan 等 (1987)
						PEG	2.2					
PZT	67.8	乙醇	7.8	PVB	2.9	聚亚烃基乙二醇	1.7	—		聚乙烯	0.2	Brewer (1990)
(掺杂)		三氯乙醇	18.7			PEG	0.9					
PZT (掺杂)	79.4	MEK	10.0	丁基和甲基丙烯酸甲酯共聚物	4.2	DOP	1.4	—		—		Siemens AG
		丁基醋酸酯	2.5									
		二甲苯	2.5									

7.3.3 性能评价

粉料性能

粉料的表征主要包括确定它们的尺寸、形状、表面状况和团聚程度。为此可使用一些有效方法，下面将简述其中的一些(Malghan 和 Dragoo，1991；Wood，1991)。

• p. 239 •

对此任务来说电子显微镜是非常有用和有效的工具。大部分所描述的本质特征至少可以从一张图像上定性得到(图 7-32)。但问题是在所检测的小部分一般无代表性，并且干燥状态粉料条件受到限制。

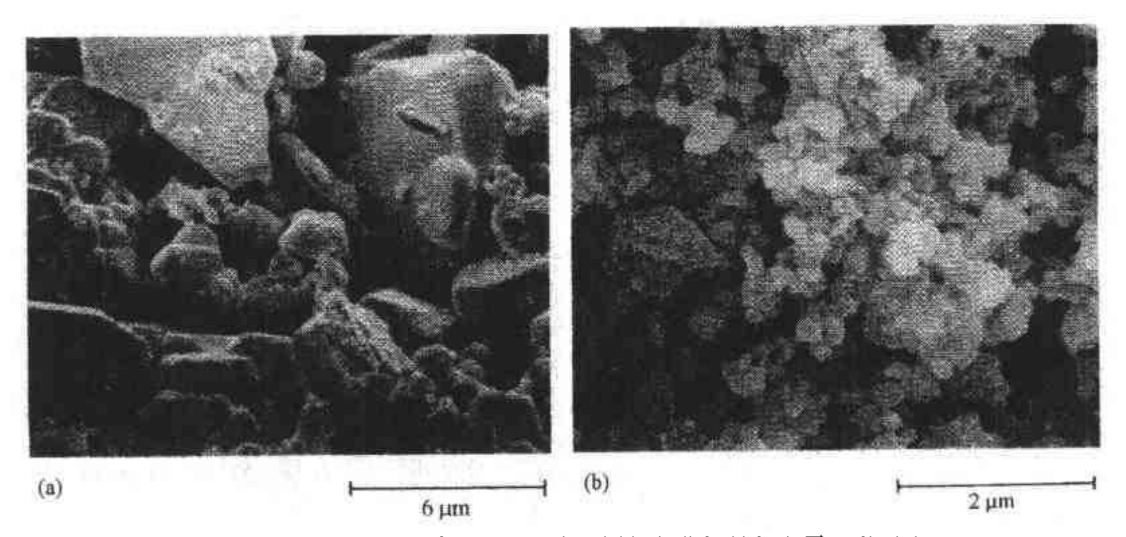


图 7-32　两种颗粒尺寸和团聚状态不同的氧化铝粉的电子显微照片

在很稀的悬浮体中的晶粒尺寸和尺寸分布能通过激光方法测量。用激光散射或衍射方法，可以检测到从 3nm 到 1000μm 的颗粒尺寸，所得到的粒径等于形成相等面积散射或衍射花样的球的粒径。

• p. 240 •

经典方法，如在重力或离心力场中的沉降方法，同时也已发展到了一个高水平(Bernhardt，1990)。这些较快的测量法得出的颗粒粒径等于具有相同沉降速度的球的直径，范围从 10nm 到 60μm。

看来还没有简单的且商业上可行的实用方法来测量在高浓分散体系如流延浆料中实际的颗粒尺寸，即颗粒的团聚体状态。

总的颗粒比表面积，包括所有可测到的开孔表面，能用很完善的方法如 N_2 吸附法(BET)来测量(Allan，1981)。颗粒尺寸测量和表面测量结合可以得到有关团聚体状态的一些信息。从晶粒尺寸分布函数 $s=f(d)$，通过对微分值在整个测量颗粒尺寸范围的积分，可以计算出整个表观表面积(TASA)的理论值，其中 s 是某直径 d 在分布图上的相对频率($s\Delta d$ 是粒径在 $d\pm\Delta d/2$ 范围内的颗粒的质量分数)(Davis 等，1971)

$$\mathrm{TASA} = 6\int_{d_1}^{d_2} \frac{f(d)}{\varrho d}\mathrm{d}(d) \tag{7-6}$$

算出的某种粉料的 TASA 值和它的实际通过吸附方法可测的表面之间的差别主要是因为基本颗粒表面的一部分处在团聚体的内部，因此代表了团聚的程度。

浆料性能

有关悬浮介质的特性如它们的润湿行为和表面张力等的测量可以使用表面张力仪和显现固/液界面接触角的光学系统来进行。表面张力仪测量将某液体自由表面扩大一个单位面积所需的力。低的表面张力不仅对粉料浸入液体介质，而且对它们在此液体中的分散都很重要。类似的信息可以通过测量润湿角得到。一滴液体在一块抛光过的固体材料平面上的轮廓被通过光学方法复制在显微镜的目镜上，这样润湿角 $\gamma_{L/V}$就能被记录下来。两种方法对评估添加剂如分散剂或润湿剂的有效性都有用处。

稀释的水基悬浮体的 ζ 电位值可以从带电颗粒在电场中的电泳淌度数据获得。如果在整个 pH 值范围内测量，就可以产生一张电位/pH 图，这是控制浆料中胶体颗粒行为的关键因子。从这些图上，可以直接得到等电点(pH_{iep})，即 ζ 电位穿过零伏线的点。

• p. 241 •

技术人员往往对确定这个特定的 pH_{iep}值，或为了控制工艺对所有颗粒电荷的实际总量感兴趣。为此，可以利用一些简单便宜的测量装置，如英国 Malvern 仪器公司的颗粒电荷检测仪(PCD)。它的工作原理是基于在覆盖着带电颗粒吸附层的电极和浆料之间建立一种电势，它们的相对运动将固定的颗粒所带电荷和双电层的扩散部分区分开。通过用一种合适电解质的滴定，能确定 pH_{iep}，即信号变为零的 pH 值。最初颗粒 Stern 层的平均电荷能从电解质的消耗量计算出来。

一种最近发展的测量 ζ 电位的方法，称为电动声幅分析(ESA)(Lehmann 等，1993；Graule 和 Gauckler，1993)。使用一对电极在悬浮体上施加一个高频电场，产生一种带电颗粒的相应的高频振荡。超声波在介质中传播并被检测到，例如用压电传感器。接收到的信号幅度与 ζ 电位和诸如颗粒浓度、电场幅度或颗粒可移动性等因素成比例关系。

基于此方法的测量是非常准确的，而且可以在短时间内进行。但它们最重要的特征是它们可以对实际的待流延的浓浆料中检测。测量样品不需要象用电泳淌度测量方法那样大量稀释。这是一个很重要的优点，因为大多数情况下，极度稀释会改变分散体系的 ζ 电位。另外，非水悬浮体的 ζ 电位，对许多有机物基的浆料来说不等于零，能够轻易用这个方法测到，而不用特殊滴定剂。

一种合适的、便宜的评价流延浆料中电稳定或空间位阻稳定的分散度的方法是以沉淀测量为基础。絮凝的悬浮体沉降得快而且因为桥连效应会产生很松散堆积的沉淀。高度稳定的悬浮体沉降的时间长得多，而且产生很密实的粉料颗粒蛋糕状物，几乎不能通过搅拌重新分散。高密度的沉淀是由于稳定悬浮体中的微小的原晶颗粒能够在沉降后自身重定向，形成一种理论上理想的超密度颗粒堆积结构引起的。虽然带的干燥过程不能用颗粒沉淀来描述，但这与从分散良好的浆料中流延成型的干带情形很接近(见 7.4.2 节)。

有几种商业设备广泛用于粘度测量。最简单的方法是测量某一定量的浆料通过一个足够细的毛细管所需的时间。因为不可能改变剪切速率，这种 Ostwald 粘度计适合于流延工艺中的快速粘度检测或两批不同浆料间的粗略粘度比较。

· p. 242 ·

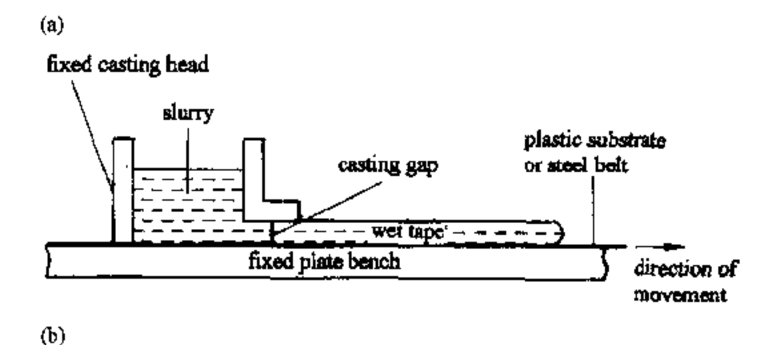
现代的粘度计大部分是计算机控制的，适合于测量浆料的复杂流变行为，它是基于彼此间距离很小的旋转同心圆筒之间的相对运动。狭窄的间隙里的液体附着在圆筒壁上，如果一个圆筒旋转，而另一个固定，则液体受到剪切作用。剪切速率取决于旋转部分的表面速度和圆筒之间的缝隙宽度，该缝隙宽度应该在较宽的范围可以调节。剪切应力通过测量作用在转筒上的扭矩来获得。具有可控的剪切速率和剪切应力的单元。系统的有效冷却是必须的，特别是在高速旋转时，因为含有粘结剂的悬浮液的粘度对温度的变化极其敏感。

流延浆料的最佳粘度值在 500—25 000mPa · s 的较宽范围内变化，它取决于流延设备的工作原理和所要求的流延片厚度。

7.4 流 延 工 艺

现有的文献资料中很少有关于流延设备的详细技术描述，而人们所知的很少的几家供应商也主要生产实验室规模或类似实验室规模的流延用的小型设备。各种陶瓷带的应用以及适当的组分和工艺要求相当熟练和专用的生产线。因此，这些生产线常常是自我完善的。

图 7-33 所示的两种类型的生产方法是明显不同的。其主要差别在于将浆料置于支撑基体上的方法不同。图 7-33(a)严格地说可以称为流延。而图 7-33(b)称为“涂覆”似乎是一个更合适的名称。



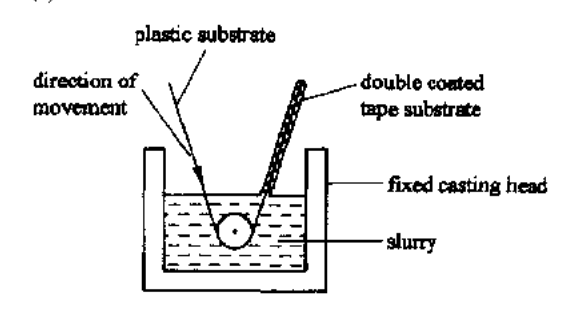


图 7-33　两种不同类型的带生产示意图

(a)浆料层由刮浆刀刮到相对于流延头移动的基体上(流延方法)

(b)可弯曲的基体通过悬浮液而覆盖 -层浆料(涂覆方法)

就流延方法而言，浆料是通过一确定高度的缝隙而使浆料刮到基体(substrate)上，而这一高度正是陶瓷带厚度的决定因素。这种方法既可以通过在一固定的基体上移动流延头(非连续工作)，反之也可在固定的料槽下移动基体(连续工作)来工作。

· p. 243 ·

涂覆方法的实现是因为当一可弯曲的基体通过浆料时，一定量的悬浮液附着在其表面，当其离开浆料表面时，基体上会覆盖着悬浮液的薄层。在这种情况中，决定厚度的最主要的因素是浆料的粘度。另外一些重要因素是基体移动的速度，基体离开浆料表面时的斜度和浆料的比重。很明显悬浮液对基体的良好润湿性是这种方法的先决条件。通常，涂覆装置是连续生产的设备，因此它适于较大量的生产。

7.4.1 带生产实践

7.4.1.1 流延方法

用于实验室研究的流延设备通常是较小的、非连续的刮刀类型设备，由于所需流延片数量通常较少，流延头在固定的基体上移动的成批流延方法是合适的。而且干燥可以在独立的足够尺寸的干燥装置中进行。例如，图 7-34 显示了两台这种类型的实验室流延设备。例如图 7-35 所示的较大的工业用设备，通常必须是连续工作的。这类机器上最大的部分用于带的干燥。

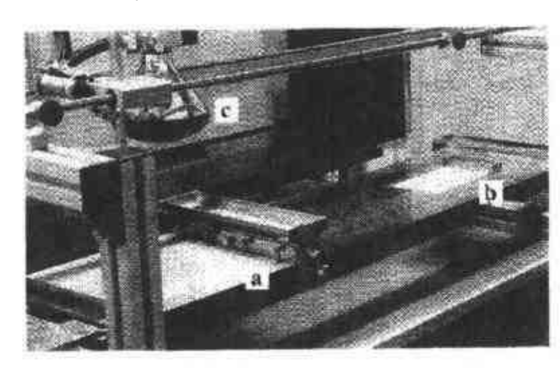


图 7-34 非连续工作的实验室流延设备。具有可以调整和选择的刀口高度的流延头在平板玻璃(上面有塑料支撑片)上移动，它可由驱动马达(a)或简单用手动来牵引。在图示情况中，用一只可移动的红外灯来干燥(c)

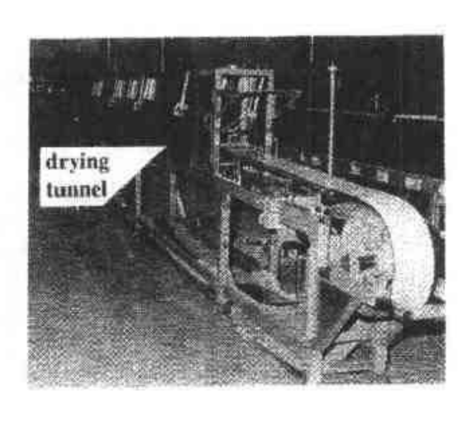


图 7-35 连续工作的工业生产设备，具有长的干燥区域和密闭的干燥隧道(西门子 AG 公司 C. V. Stein 惠赠)

通常文献认为 shanefield 和 Mistler(1971)最早报道了流延设备。他们描述了一种用于流延单层的 Al_2O_3 基片的装置，它包括一个防止溶剂挥发的加盖的储料槽和用于控制流延片厚度的可调节刀口，刀口与支撑带的间距可由 X 射线穿透信号控制，该信号的大小取决于沉积的浆料层厚度。带被流延到光滑的覆盖着一层薄醋酸纤维素的铝平板上。这种基体带在流延头下以大约 18cm/min 的速度移动，当刀口间距 1.5mm 时生产出 650μm 厚的干坯带。由于流延速度小，干燥区域可以限于 7m。

这种装置由 Runk 和 Andrejco(1975)改进来生产 25—250μm 的 PZT 带，其本身类似于 Hawatt 等人(1947)介绍的早期的设备，他们发现了一种双刀口装置可以使大面积的带

具有很窄的厚度偏差(±4%)。第一个刀口减少在第二片刀口处的液压(图 7-36)。于是浆料在基体上的沉积速率就几乎完全由第二个刀口间隙来控制。进一步的改进涉及支撑桌的稳定性,载体的厚度偏差和带移动的平稳程度。而且,通过把基体带拉过一块其弧度半径高达 130m(图 7-37)的平板玻璃来避免有害的带振动。这样就能保证基体和玻璃板之间紧密接触。

• p. 245 •

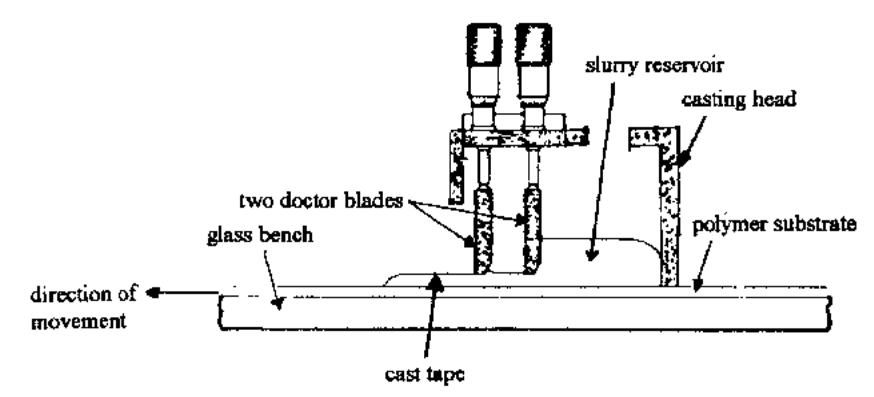


图 7-36 双刀口机构生产具有很小高度偏差的带。第一个刀口减少储料槽中的液压,使浆料的两个刀口之间的流延腔中具有小的液压。在流延时,在第二个刀口前的液压保持大致不变,正是这个压力决定带的厚度(根据 Runk 和 Andrejco, 1975)

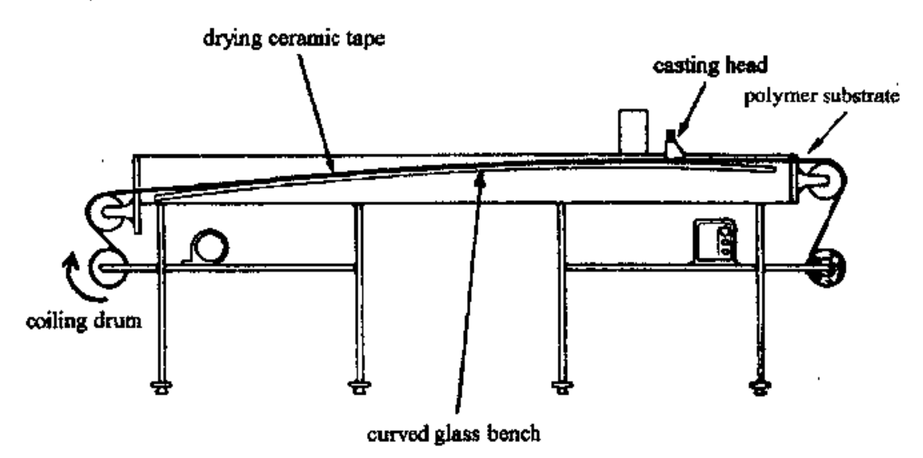


图 7-37 为了避免带振动,具有可弯曲的基体在微弯的玻璃板上移动的流延设备(根据 Runk 和 Andrejco, 1975)

这些早期的流延设备是后来一些工业和实验设备的基础,而改进主要是关于厚度控制和流延速度的控制。现代流延设备通常以每分钟几米的速度工作(Mistler, 1991; Fiori 和 DePortu, 1986; Boch 和 Chartier, 1988; Roosen, 1988)。

对于连续工作的设备,其最大的流延速度与干燥区域的长度紧密相关,而干燥区域的长度又与可提供给溶剂挥发的时间相对应。所需的干燥带的长度依赖于流延带的厚度和溶剂的挥发速率。对于接近于 1mm 厚的带,制造了总计 35m 长的流延设备。另一方面,厚度从 25μm—50μm 的薄带可以以高达 15m/min 的速度流延,而干燥长度仅仅需要几米。

如果基体是连续的钢带，在这个距离的末尾，带应该足够干以至能够从基体上剥落。或者，如果带很薄并且基体也是由薄的易弯曲的塑料，醋酸纤维素，聚脂薄膜，聚四氟乙烯，镀膜纸，聚乙烯(PE)，聚四氟乙烯(PTFE)，和一些其它已报道的适用于此用途的材料所组成，那么带应该可以和基体卷在一起。与通常的报道相反，这些基体不应该被重复使用。塑料基体可以由浆料溶剂化学清洗并在基体平台上拉直。基体选择的一个重要标准应该是除了价格之外，还有材料的可再生性或至少是残余物的易处理性。

节省空间的储存方法如把流延带卷绕在一起并不总是合适的，或者对于厚度超过大约 150μm 的带是不可能的。卷曲的较小半径将使带的外表面产生非弹性的破坏拉伸。主要应用于单层结构的厚带就必须把他们切成较小的片并以片层堆垛的形式储存。

尤其是对于厚带生产而言，流延层离开刀口间隙后，立即在带的边缘所发生的浆料向某一边流动的趋势所造成的特别问题，必须加以考虑。这种影响是由低剪切速率粘度所决定的。这种粘度应该被调整到相对较高的值(3 000－10 000mPa・s)，即使膏状的稠度会给浆料制备带来一些问题(见 7.3.2.6 部分)。

但是，如果使用具有强的假塑性行为的浆料，那么这些问题变得不重要而且尺寸的稳定性也提高了。当通过刀口缝隙时浆料的粘度由于这一区域的高剪切速率而变小。在刀口后面，剪切速率下降几乎至 0，粘度值显著增加。明显地，触变行为更不适用于此类用途；因为在间隙后面粘度的增加需要一定的恢复时间。

・p. 246・

上述流延方法可以用来生产薄至 20μm 薄带。当生产薄带时，由于不需要长的干燥距离，流延设备可以较紧凑。这时粘度可以大大下降至 500mPa・s。而且使用节省空间的加热轮子成为可能。这时，在带与轮子接触之前，在小的水平段上的湿层的预先固化是需要的，由于轮子的弧度，与轮子接触处是倾斜的。因此这种方法只适用于具有较快蒸发速率的薄的以有机物作溶剂的带。

美国 Cladan 公司的小型商用流延机采用了相似的干燥机理。在适用于成型 100μm 最大厚度的有机溶剂基的带的这种系统中，带的干燥在一个密闭的通风橱中，先在以螺旋速率运动的一系列辊子上放置一段时间后，再移动它。浆料通过可调节的刀刃间隙沉积下来，而刀刃间隙与和塑料支撑带接触的一个被驱动的圆辊相切(图 7-38)。据报道，整个流延片的厚度偏差为 2.5μm 左右。

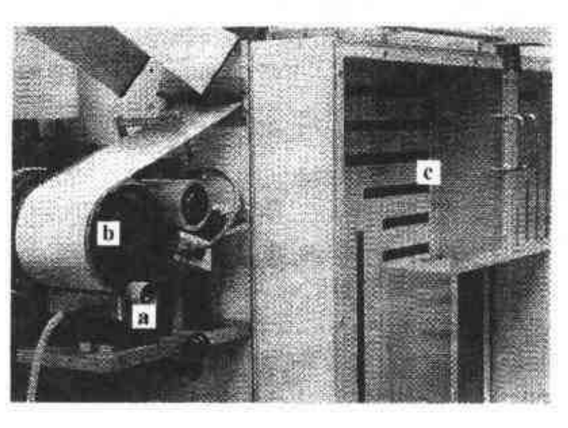


图 7-38　具有浆料在塑料带上切向沉积和一完全封闭的浆料槽的连续工作的流延设备(美国 Cladan 公司)。流延头(a)具有可调节的刀口高度。具有光滑表面的均匀转动的辊子(b)移动塑料带，它的一个面上覆盖着一个薄层的浆料。在通风的干燥箱(c)中带以螺旋速度在辊子上移动

为了估计各种流延参数对沉积层厚度的影响，Otsuka 等人(1986，a，b)和 Chou 等人(1987)提出了流延过程的理论液体流动模型。对于具有牛顿流体行为的浆料和在简化的流延设备刀口缝隙处的层状流动(图 7-39)，他们提出了干坯厚度表达式

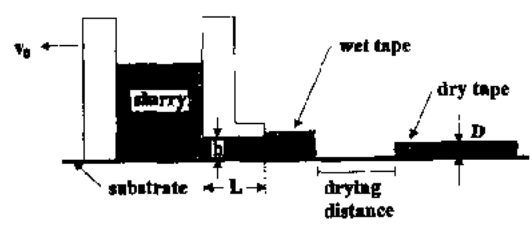


图 7-39 用于计算带厚度的模拟流延装置。D，干坯厚度；h，刀口高度；L，刀口长度；v_0，流延速度

$$D=\alpha \cdot \frac{h}{2} \cdot \left(1+\frac{h^2 \Delta p}{6\eta L v_0}\right) \qquad (7\text{-}7)$$

α 表示反应湿坯干燥时厚度收缩的系数，h 和 L 分别是刀刃间隙的高度和长度，η 是浆料粘度，Δp（通常由浆料层的高度决定）是刀刃间隙的入口和出口的压力差，而 v_0 表示流延装置和支撑载体的相对速率。

由这一公式可知，如果括号内的第二相可以减小至远小于 1 的数值，那么流延片的厚度将仅仅与缝隙高度成比例而与其它因素无关。

• p. 247 •

对于小于约 200μm 的窄缝，意味着带厚度约小于 100μm。当参数 η，v_0，L 和 Δp 控制在一定范围时就可实现上述状况。如果计算一个无量纲的、归一化的带厚度值（根据括弧中的关系），并且比较表 7-10 中所编辑的各组流延参数，这将会变得更加明显。

表 7-10 不同组流延参数计算而得的归一化带厚度值 $D[2/(\alpha h)]$

参数	PZT 浆料	PZT 浆料	Al_2O_3 浆料	Al_2O_3 浆料
浆料 ρ(g/cm^3)	3.9	3.9	2.0	2.0
浆料平面(cm)	4	4	4	4
h(cm)	0.065	0.020	0.065	0.020
η(mPa·s)	1000	1000	1000	1000
v_0(cm/s)	1	5	5	5
L(cm)	0.1	1	0.1	1
Δp(Pa)	1500	1500	800	800
$D[2/(\alpha h)]=[1+(h^2\Delta p)/(6\eta L v_0)]$	11.6	1.02	2.13	1.01

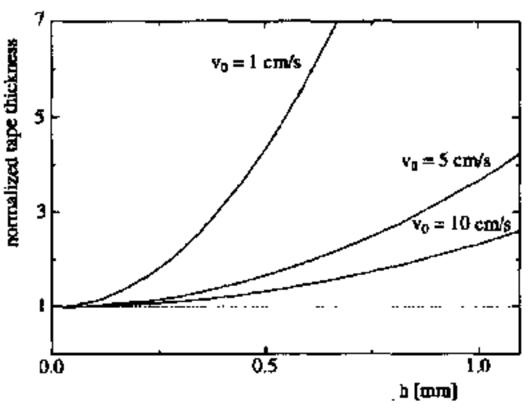


图 7-40 对于具有刀刃形状的刀口缝隙（L=1mm，Δp=800Pa，高出浆料表面约 4cm）的流延头。归一化的带厚度[$D=2/(\alpha h)$]与刀口高度与速度的关系（Al_2O_3 浆料，$\rho_{浆料}$ = 2g/cm^3，$\eta_{浆料}$ = 1000mPa·s）

大的间隙会导致带厚度与间隙高度这一简单的线性关系产生明显偏差，在小流延速度，低浆料粘度和小间隙长度时这种影响尤其显著。特别地，对于刀刃型的缝隙（即，L 值很小）上述结果不再适用于流延成型。对于刀刃缝隙宽度 L 为 1mm 及流延速度变化时，公式(7-7)中括号内的值与缝隙高度的关系如图 7-40 所示。

由此图可推知，对于间隙高度小于 200μm 左右和流延速度大于 5cm/s，这一项的值非常接近于 1，于是对带厚度 D 只有较小的影响。但是当间隙高度大，和较小的流延速度时，这一项的值变得很大甚至是决定性的，流延浆料的高度，（与 Δp 成正例）将对带厚度产生强烈影响。要获得厚度均匀的带就

要在整个流延过程中保持浆料高度一致。Otsuka 等人(1986b)研究表明双刀口流延头是一种很方便的解决方法.这是由于这一系统对于储料槽中浆料高度不敏感。

对于假塑性流体,带的厚度更强烈地依赖于间隙宽度与流延速度。由于这些参数决定了流延头处浆料粘度,因此流延头缝隙处的速度变化便更难分析(Ring, 1989)。

7.4.1.2 带的涂覆方法

在这部分开头图 7-33b 所定义这种方法的原理,可概括为当支撑带通过浆料时,一定数量的浆料粘附在支撑带上。当不采用特殊的预处理时,塑料支撑带离开悬浮液时,它的两边都会被涂覆。在静态条件下,陶瓷湿坯的厚度正比于被带走的浆料体积速率。

• p. 248 •

但是,单位时间内浆料流量并不容易从流体动力学公式中算出。产生材料流动的粘性流动,被材料的某种再流动和一些不希望的情形如形成液滴所产生的重力所抵消。第三种力是浆料的表面张力,它决定物质传输的量。后者也会产生物质的再流动。

但是,理论计算最大的困难是由于溶剂不断挥发,浆料的一些参数(如粘度,密度和表面张力)与它距储料槽表面的距离具有复杂未知的函数关系。

为了避免过多的物质再流动和形成液滴,需要使已沉积浆料的粘度迅速增加。明显的假塑性体具有上述的流动行为,但同时溶剂的快速挥发会导致流延片的快速固化。后者的影响不能被忽略,这是因为在这个工艺过程中带干燥速率和裂纹形成将可能会导致有害的起皮现象(见 7.4.2 部分)。

因此这种方法生产的带厚度限制在小于 80μm,而由于相对较快的速度和双面涂覆,单位时间内生产的带面积较大。故这种设备主要应用于大量生产的流水线,如多层电容器工业,它常用的是 20μm 的薄带。

可以定性地描述最重要的流延参数对湿坯厚度的影响。带厚度随以下因素的变化而不断增加:

- 增加浆料粘度;
- 增加支撑体的移动速度;
- 减少浆料的比重;
- 减少浆料和支撑体的润湿角。

由于大部分的上述参数是依赖于浆料性质,它们在流延过程中是不能用于控制厚度的。只有支撑带的移动速率才能在一定范围内调节带厚度。

通常,所希望的较小偏差的带厚度是由两步来调节的。第一步通过选择浆料参数如粘度和固相含量来粗略决定厚度范围。对更精细的厚度调节,控制流延速率是不可缺少的,它甚至可用于反馈控制系统。

一种特殊的涂覆方法(可以认为是上述的双面涂覆的一种变化)提供了另外一种厚度控制途径。如果支撑带不是垂直上拉而是与浆料表面呈一定角度,那么涂覆片层的上表面将几乎不受浆料再流动的影响,这时片层就比垂直上拉的片层厚。与垂直方向偏离越大,也就是支撑带与浆料表面的夹角越小,这种效应越显著。

• p. 249 •

这种倾斜角度就可以用作进一步调节带厚度的参数。带反面的涂覆层会产生自由的

浆料再流动并伴随着形成明显液滴。当带离开浆料表面之后立即使它通过高精度的刀刃片，液态浆料就在带的下表面被刮掉(图 7-41)。

图 7-42 所示包括一个干燥轮的这类涂覆装置，这一系统适用于厚度为从 30—150μm 的带。

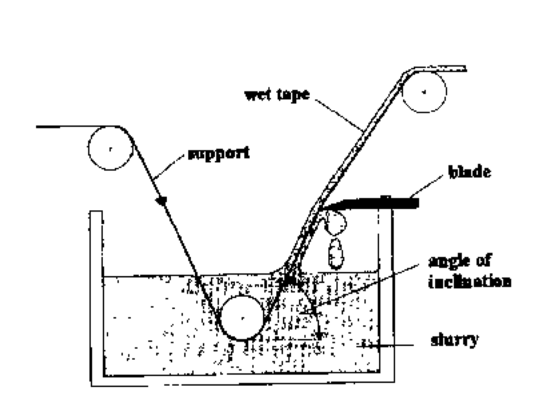


图 7-41 单面涂带的设备原理。浆料被刀刃从支撑带的一面刮落。随着倾斜角度增加，带厚度减少

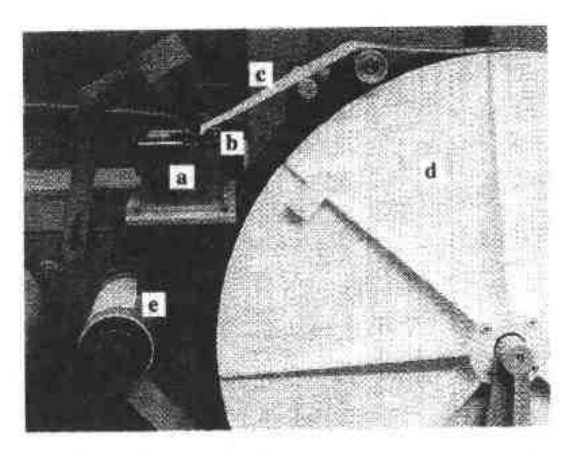


图 7-42 连续涂覆工作机。a，储浆罐；b，刀片；c，单面涂覆支撑带；d，加热干燥辊；e，用于冷却干燥带的轴

一些典型的缺陷或厚度变化会在涂覆过程中产生。产生缺陷的原因经常可以由带上可见的痕迹和花纹来推断，至少对于薄片是如此。用入射光或透射光波观察可以见到一些明显的缺陷如图 7-43 所示。

垂直于带运动方向的条纹状花纹是由于带移动速率的不均匀所造成的，尤其是涂覆设备。支撑带的振动出会产生相似条纹，但条纹的间距要小得多。

一种特殊类型的厚度波动仍然具有更大的危害性。在浆料滚动中会嵌入一些产生于浆料表面与支撑带交角处的尺寸与带厚度相当的固体团聚物。由于在湿坯的弯液面处阻碍浆料的传输，在带的运动方向上这些颗粒会产生条纹状结构。如果在浆料滚动过程中的某一段时间这些颗粒存在，这些缺陷具有周期性重复出现薄短线条的形状，或者如果这些颗粒被浆料带走，那么这些缺陷具有单条线条的形状。在后一种情况下，直线形状是浆料中物质再流动干扰的结果，就如前文所述。

• p. 250 •

对于流延和涂覆设备，当颗粒太大面不能被带走或者被固定在诸如刀刃或间隙边缘时，一条连续的线型条纹就形成了。

• p. 251 •

为了避免这种缺陷，流延前对浆料进行过筛(10—30μm)是必要的。而且，要通过密闭容器来避免浆料表面干燥。如果必要的话，还可以在储存容器中通入外加的溶剂气氛源。

“长波”类型的厚度变化，即在流延或涂覆过程中带平均厚度的缓慢变化，通常是由于因为溶剂挥发或温度变化所引起的浆料粘度变化所引起的。尤其对于有机系浆料组分面言，热静态稳定的、封闭的流延头非常合适于生产低偏差的带。

采用优化的参数如浆料配方、流延过程和干燥制度，产生上述厚度波动的原因都可以

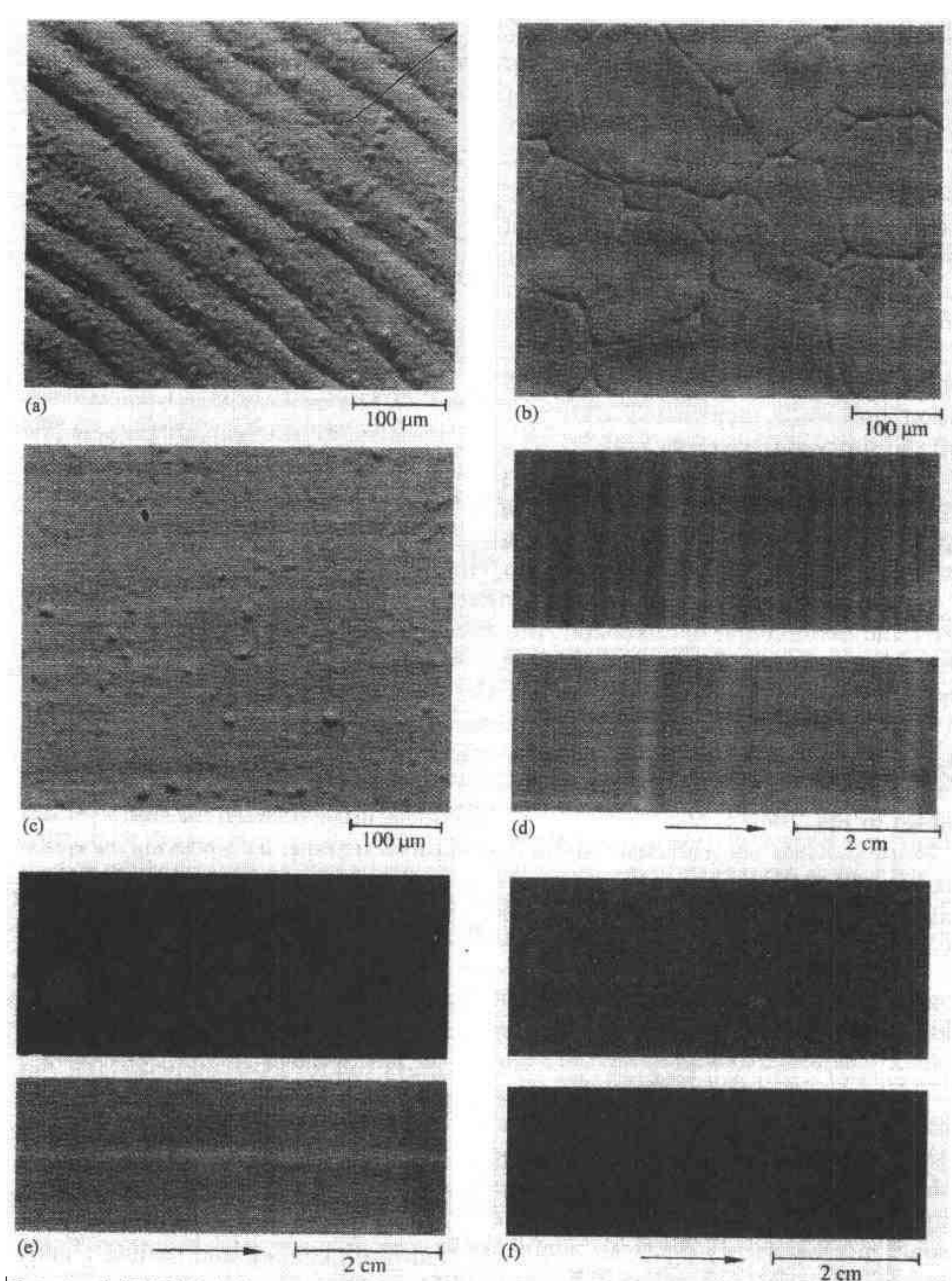


图7.13 生坯典型的入射(a~c)和透射(d~f)照片表明一些明显的不规则和缺陷(箭头表示带移动的方向)。(a)在涂覆机上较大的材料再流动所形成的图案(非常厚的带)。(b)带中含有不相容的有机成分的表面结构。过分稀释的浆料也会产生类似的图案。(c)带的表面表明在小尺寸的粉末颗粒基体中有大团聚[也可参见(a)]。(d)由于带振动(顶部)和流延粘度(底部)的不均匀所产生的条带状花纹。在照片的底部也可见到由于小气泡所产生的针眼。(e)顶部:在流延头的缝隙处由临时有效的外加物质所造成的短程裂纹。底部:由嵌入和固定在刀口缝隙的某一确定位置处的异物所引起的长程缺陷的连续开裂。(f)如果涂覆机械的浆料滚动过程中随机带入的大气泡时,将产生照片上半部所示类型的短程缺陷。也可见到由小气泡所形成的针眼。底部:非常均匀的无缺陷的带表面

被避免，而且整个带的厚度公差控制在 1—2μm 范围内也是可能的。但是，由于颗粒的单面层厚度理论上代表了带厚的偏差的最小值，那么由小尺寸亚微米陶瓷颗粒可制成具有非常光滑的表面带。

7.4.2 陶瓷流延带的干燥

对于所有的陶瓷材料湿法成型技术，干燥即液体介质的挥发是最后烧结致密化前不可缺少的步骤。所以在陶瓷材料的发展历史中，人们始终对这一重要的生产步骤保持相当大的兴趣，也就丝毫不令人奇怪了。人们所关注的不仅是这一过程的物理性质，而且还有其作为实际生产线中的一部分的实用性能。

本节将仅仅讨论在陶瓷带范围内的一些相关问题，并将简要地介绍一些关于一般干燥过程的基本现象。在论述该主题的大量文献中，本文只引用了一些书、综述文章和特种文献（如 Descamps 等，1994；Brinker 和 Scherer，1990b；Mujumdar，1980，1983；Scherer，1990a，b）。

在带干燥过程中，可以区别两个连续的过程，区别在于在溶剂的蒸发速率不同。具有稳定速率的第一阶段后是具有下降的蒸发速率的第二阶段。在图 7-44 中形象地描述了这种行为。某种湿带的体积重量随着干燥时间的变化如图所示。第二阶段开始的标志是重量从成比例的所谓临界点处发生偏离。

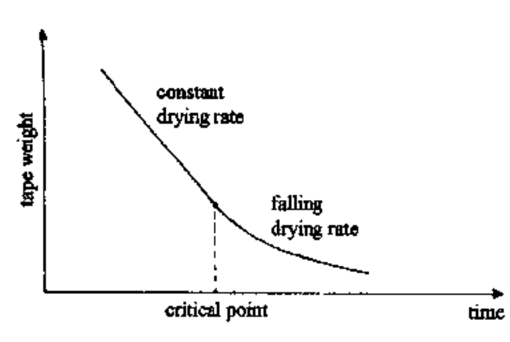


图 7-44　干燥带重量与时间关系曲线。开始时的失重，即蒸发速率保持恒定，在临界点之后开始第二个干燥阶段，其特征是蒸发速率下降

· p. 252 ·

一旦当湿的陶瓷带分别离开流延头间隙和储料槽中的浆料面时，溶剂开始从它暴露的表面挥发。随着液体体积的损失，这种效应伴随着浆料层在厚度方向的收缩。同时陶瓷颗粒在层中相互接近。直到固体颗粒互相接触以至于进一步靠拢变得很困难时，第一阶段才结束，以下三个连续的物理机制控制这一过程，其中最慢的步骤决定了干燥的速率（Mistler 等，1978）：

1. 浆料内部的液体移动到表面；
2. 表面溶剂挥发；
3. 蒸气从接近浆料表面的区域被带走。

在干燥的总的第一阶段期间，即恒定速率阶段，湿坯的表面大约保持在相同的状态，即表面总是覆盖着一层从带的内部流出的溶剂。于是蒸发速率保持一致。液汽界面与层表面相重合，且蒸发速率与暴露的平面的液体的蒸发速率相近。

但是只有在维持静态时才是这种情况。例如，如果当强气流或过分加热使坯层表面的液体挥发过大时，那么从带内部输运来的液体不足，以至于液汽界面将进入带内部。

由于带的平面几何形状，这种效应很容易产生。其特征是表现在带表面由于形成所不希望的干皮（shanefield 1986），而由光滑的且可反射的表面变成一种无光泽的表面，并且由于这种障碍而使蒸发速率下降。对厚片而言，在干燥第一阶段总的停留时间更大，带的

性能的梯度更显著，结果危害更大。少量不挥发的控流剂，如液态的聚乙烯可以用来减少起皮的危害(Brewer，1990)。

为了提供最佳的干燥条件，流延装置通常有封闭的干燥隧道，其中带表面的蒸气由微热适量的空气对流带走。空气在距流延头一定距离处进入干燥隧道，此处带刚好达到半干状态。在与带运动方向相反的空气通入期间，它连续不断地与溶剂蒸汽富集在一起。在流延头附近，流动的空气离开干燥隧道时与溶剂蒸汽接近饱和，这样就延缓了溶剂挥发并防止起皮。同时，由于溶剂挥发造成的温度降低由适度加热的空气所补偿。

• p. 253 •

溶剂挥发速度下降的第二阶段在恒定速率的第一阶段后发生。当溶剂的弯液面退入坯体内部时，挥发过程就更多地由带表面向内部转移。由于现在最慢的步骤是溶剂蒸汽自液体的弯液面扩散到带表面，和热量传导到此面(热量是挥发所必须的)，所以干燥速率随着弯液面和表面距离不断增加而减小(Ford，1986)。

在干燥的临界点处，即气/液界面移动进入带的内部时，可以注意到形成裂纹的趋势。在厚片和干燥速率高时这种情况更易发生。这种效应可以归因于由于任意堆垛的陶瓷颗粒所形成的较大和较小的孔道之间的毛细管压力不同所形成的局部应力(Scherer，1990b)。

如果把这些管道理想化为半径为 r 的圆柱，那么毛细压力 p 可以由 7.3.2.3 节中的(7-4)公式计算。当接触角接近 0 度时，(即良好润湿条件)毛细压力是压应力。对于在具有与颗粒直径范围相当的较小的毛细管直径(即零点几微米)，压应力将变得相当高(200MPa 或更高)。在如此高的压应力下，半干带会在粘结剂塑性帮助下由于颗粒的移动和重新取向而进一步收缩。

如果干燥过程继续，这种带会变成一种陶瓷生坯结构，由密堆的不可压缩的颗粒所组成基体形成的。每个这种颗粒由薄的塑性粘结剂层覆盖，间隙中填充着残余的溶剂蒸汽。很明显，对于这种带，由于在成型过程中就已经承受着极高的压应力，它很难在叠片中进一步压缩。

另一方面，如果带从低稳定的包含软团聚的浆料中干燥，孔半径大得多，毛细管张力将很小，从而在叠片成型中，这种具有更多的孔洞的生带将较易压缩。

对于所讨论的这点，应该指出的是带干燥过程通常不是由颗粒沉粒法则即大颗粒先沉淀，小颗粒后沉降所控制的。这种状况甚至应被仔细避免以防使带形成不均匀的、有织构的层、干燥过程中沉淀的效应可由下列流延情形而加速：

- 不稳定浆料；
- 宽的颗粒尺寸分布；
- 低的浆料粘度；
- 厚带；
- 溶剂挥发缓慢。

最后两种情况可能存在。例如如果从具有相当高的蒸发潜热的水系浆料中生产厚带。当然可以使用大流量的加热气流提高蒸发速率。但是，这种方法的适用性由于要冒上述的起皮的危险而受到限制。

有害的沉降效应(尤其在厚带中)只能通过使用良好稳定的浆料尤其是使用具有高粘

度(η=10000mPa·s)的假塑性浆料来消除。对于薄带，尤其当它们采用有机溶剂时，由于整个干燥时间很短，这些问题就不可能发生。

·p. 254·

7.4.3 生带的表征

陶瓷生坯的总体表征将在本册的第10章作介绍，其中有一些关于这方面的参考文献。但是，就陶瓷生带而言，一些特殊性质是有意义的，它们的确定可能包括一些随后将简要讨论的特殊问题。

带的性质可以由视觉定性地观察，或由力学、光学或热学仪器定量地测定。一些重要的特性包括：

- 表面状况；
- 拉伸强度；
- 柔韧性；
- 热塑性；
- 结构特征(v_p，v_b，v_g)；
- 尺寸稳定性；
- 粘结剂的脱脂行为。

对流延带进行初始的视觉观察是有益的并且是必要的，由于组成和操作的缺陷对带外观的特有的影响，由此而产生的缺陷将常常变得明显。粗糙的带表面表明浆料中颗粒存在严重的团聚状况。典型的圆孔如针眼是由于憎水性分散体系中含有水分或者流延前除泡不充分所引起的。

厚带的裂纹的产生或者薄带上气泡的出现通常是由过于猛烈的干燥条件所致。因为液体通常尽力润湿灰尘颗粒，从而使浆料被带起，所以灰尘颗粒可能被湿带表面裹住而产生疤痕。因而，流延生产线要求干净室内环境。作为最基本的预防措施，在带干燥时应使用过滤的空气。

视觉或者光学显微镜观察可以用于检测所描述的缺陷以及本章7.4.1.2节所讨论的那些如线缺陷和厚度变化(可见如半透明度的变化)。但是，电子显微镜能够得到更多的信息，如尺寸、颗粒分布、粘结剂分布、团聚程度和孔洞尺寸等结构特征。在图7-45中给出了一些陶瓷生带表面的SEM典型照片，标题中标明了其成分差别。

带的拉伸强度和柔韧性在生带的成型中只是临时的参数。这些性质能保证生带的无损搬运，尤其是对于多层技术用的薄层而言更是如此。有完善的方法测量这些性质，但本章不作介绍。

在多层技术中一个尤其令人感兴趣的性质是在压力和温度影响下带形成叠层的能力。在7.2.2节描述了这一过程中，仅在这里应当指出的是测试某种带对多层工艺的适用性是一个有用而必要的表征步骤。

这种测试可以通过在不同的温度和压力条件下形成小的试验堆片的方法来进行。可以通过观察各层带之间界面的断口显微照片来判断叠片成功与否。良好的叠层特征是各层带之间没有明显的界面。正如前面所指出的，粘结剂的良好热塑性和在叠层中允许一定量压缩的带的显微结构实际上是不可缺少的性质。

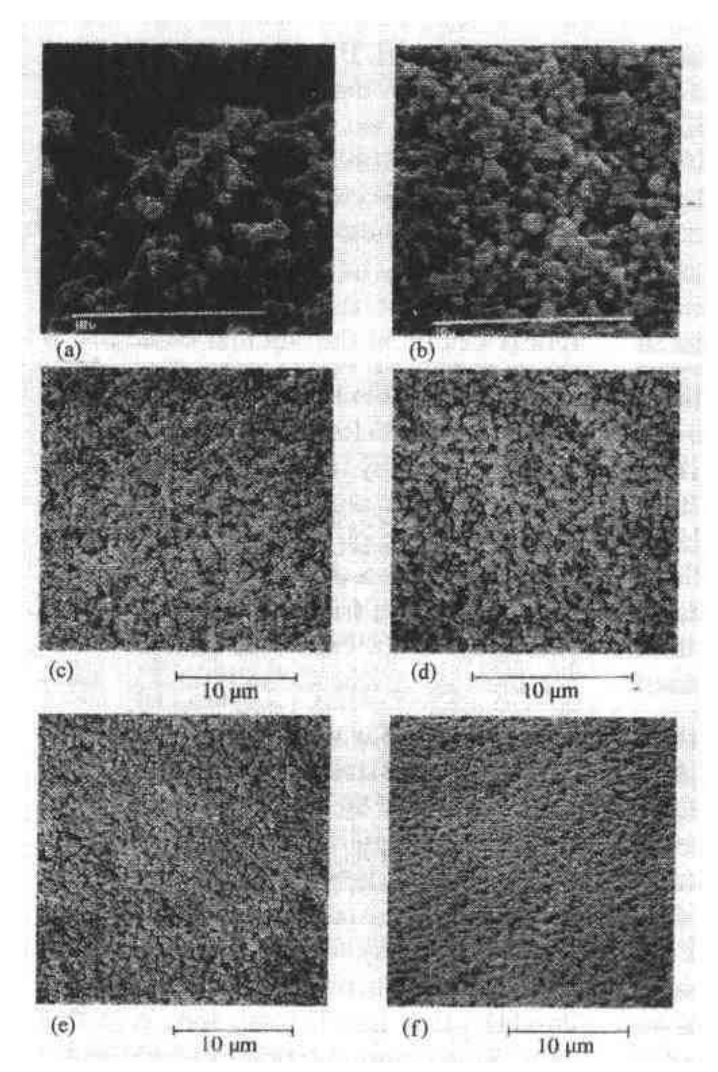


图 7-45 具有不同生产参数的 PZT 陶瓷生带的扫描照片，表示了不同生产参数对带结构的影响。

(a) 粘结剂 B7，3 小时球磨混合，$v_p=43\%$，$v_b=39\%$，$v_g=18\%$。严重的颗粒团聚形成具有空洞和低颗粒密堆的不均匀结构。

(b) 粘结剂 B7，高能量球磨研磨，$v_p=51\%$，$v_b=35\%$，$v_g=14\%$。团聚大部分被打破。具有较小空洞和较高颗粒密堆的较均匀的结构。

(c) 丙烯酸类粘结剂分散，高能量球磨的粉料，$v_p=46\%$，$v_b=31\%$，$v_g=23\%$。结构均匀，颗粒微团聚。

(d) Butvar B76 粘结剂，高能量球磨粉料，$v_p=44\%$，$v_b=30\%$，$v_g=26\%$。结构均匀，颗粒微团聚。

(e) PM685 粘结剂，高能量球磨粉料，$v_p=58\%$，$v_b=27\%$，$v_g=15\%$。结构非常均匀颗粒堆积密度高，小空洞。

(f) 加压加温使(e)生带致密，$v_p=63\%$，$v_b=29\%$，$v_g=8\%$。气体含量低，且具有非常高的颗粒堆积和极为均匀的结构

· p. 255 ·

由于这个原因，粉末 v_p，粘结剂 v_b 和气体 v_g 的带体积分数是基本的结构特征参数。在一定体积 V(例如可以用厚度和面积测量而得)的生片中，通过在约 500—700℃的空气或氧气中加热带，当粘结剂排除后测其质量 G_p，和相应的失重 G_b，来确定粉末和粘结剂的

含量。陶瓷材料的体积百分数 v_p 和干的粘结剂膜的体积百分数 v_b 就可容易地由其质量和它们相应的比重值 ρ_p 和 ρ_b 计算出。气体体积是带的原始体积与粘结剂和粉体体积之和的差值。

$$v_p = 100G_p/(\rho_p V)\%$$
$$v_b = 100G_b/(\rho_b V)\% \tag{7-8}$$
$$v_g = 100 - v_p - v_b\%$$

· p. 256 ·

陶瓷粉末晶体的密度通常等于特征组分的 X 射线密度，而包含所有非挥发性有机溶剂的粘结剂膜的密度必须单独地由这种粘结剂膜的干片所决定。对于大多数常用的流延粘结剂系统，粘结剂膜的密度 ρ_b 的范围在 1.1—1.2g/cm^3 之间。

只要表征了厚带(大于或等于 100μm)，这种方法计算所得的体积百分数的误差大约为 1%—2%。但是对于薄带，它们的误差变得相当大。这主要是由于带的体积偏差，或更精确地说是由于带厚度的偏差所引起的。带厚度的偏差只能在表面粗糙度范围内确定，最佳情况下，该范围约为 1μm。对于 20μm 厚的带而言，这将意味着 5%的带体积偏差。

在一些很少的特殊情况下，采用阿基米德浮力定律直接体积测量，可以获得更精确的结果。但是就这种方法而言，一个必要前提条件是所使用的液体介质不溶解任何有机的带组分，并且不渗入带的毛细孔中。仅仅当孔洞很小并且液体表现出明显的非湿润性时上述要求才有可能实现。例如许多高链烃化合物如已烷或辛烷适合于许多水系和有机系的粘结剂体系。苯的衍生物和石蜡也可以使用。

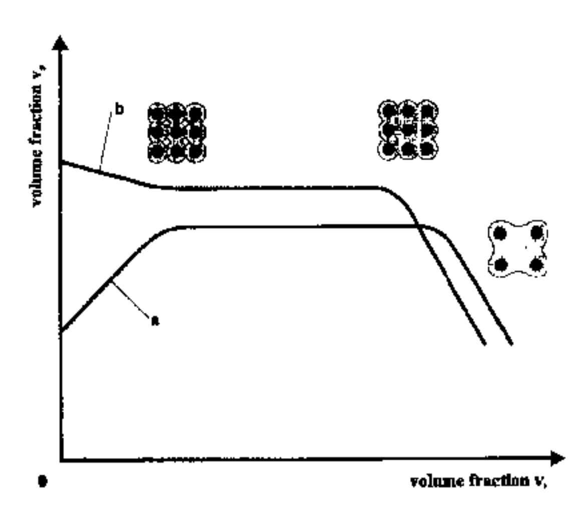


图 7-46 陶瓷干生带的颗粒堆积分数 v_p 与粘结剂含量 v_b 的函数关系。在不含有粘结剂由粉体/溶剂悬浮液所形成的层中，颗粒堆积可能很低(a)或较高(b)，这取决于液相的润湿性能。如果存在少量粘结剂，颗粒相互交联，并且有时伴随着通过毛细管力所引起的层的致密化。随着粘结剂含量的增多，颗粒之间的缝隙逐渐被填充，而颗粒之间的距离(相应于 v_p)保持大致不变，当空隙填满后，颗粒间距随粘结剂的进一步增加而增大，从而带的粉体堆积密度下降(引用 Gardner 和 Nufer，1974)

陶瓷粉体的堆积分数 v_t 定性地表现出与带中的粘结剂含量的典型的依赖关系。在不含有或含有很少粘结剂(如由几乎无粘结剂的浆料获得干的粉体层)，所得的粉体密度将很小或很大。这取决于浆料是否稳定。对于相同的粉体成分和粘结剂成分，当粘结剂含量连续增长时，将形成一个具有恒定密堆分数的平台。它的大小将决定于实际的粘结剂的成分和颗粒分散的程度。粘结剂类型的影响是由于粘结剂可能起到了分散剂作用的结果(见 7.3.2 节)。

在某一确定粘结剂含量时，颗粒间的所有空洞都被填满(v_g 为 0)。进一步加入非挥发性的有机物质将使生带中的颗粒间距变大，从而使粉粒堆垛分数下降(Gardner 和 Nufer，1974)。在图 7-46 中定性地表示了这种关系的示意图，粘结剂和 v_p 量可采用任意单位。

生带的尺寸稳定性不仅仅意味着在长时期内厚度和宽度方向不收缩。在大多数

情况下可以通过把带脱离其支撑物并且在合适的条件下保存足够长的时间，使这种收缩对带的后续工艺的影响减至最小。更具有危害性的是由于带性能的各向异性分布而产生的影响。如果湿带的干燥速度很高。溶剂从带内部向表面的流动和其再分布将不充分甚至被阻断。在接近表面的较干区域处的高的毛细张力将使薄带卷曲，厚带开裂。

• p. 257 •

而且可以导致带成分梯度（如颗粒和气孔的浓度和尺寸分布或粘结剂的分布）的每一个工艺步骤都可能产生这些效应（karneko 等人 1988）。非常稀的缓慢干燥的浆料中大的或小的粉末颗粒选择性沉淀，是在垂直方向产生孔洞尺寸梯度状况的一个例子。明显的横向梯度，如厚度变化，会使带由于各向异性的干燥状况而卷曲。

7.4.4 粘结剂的排除

这一工艺由动力学定律控制，它至少部分地受到与干燥陶瓷浆料所涉及的动力学定律相似的法则所控制：分解产物的产生，产物扩散至表面，产物从表面挥发（Cima 等，1989b；Calvert 和 Cima，1990），但是整个过程在更高的温度（约 250 至 600℃）时发生。并且由于涉及到有机物质，环境气氛将是一个需要考虑的重要因素。

陶瓷粉体的特点决定了氧化或还原气氛的选择，或更进一步说，多大的氧分压才能最佳解决排除粘结剂问题（Kahn，1986）。例如对于氧化物陶瓷，氧化气氛是合适的，但必须采取一些预防措施以避免难以控制的放热反应或甚至是有机排出物的燃烧。尤其对于大的不均匀的组分如多层片，这将导致局部应力并使部件破坏。氧气的含量必须限制在足够低的浓度范围内以防止放热连锁反应和甚至有时不得不采用还原条件。

在另外一些例子中如含铅陶瓷，必须避免还原气氛，尤其在超过 500℃高温时。这时脱脂过程可能就变得复杂，有必要同时控制气流速度、气体成分和升温速率。反之，一些大的元件由于内部到表面的路程长，因此必须有两天以上的很缓慢的脱脂过程。

• p. 258 •

对于非氧化物陶瓷如 AlN 或 Si_3N_4，脱脂过程必须在非氧化气氛中进行。但是必须避免由于粘结剂分解而产生残余碳。只有当粘结剂分解成低分子量挥发性的亚单元时这才有可能。这种“拉链式”降解被认为可以发生，例如，解聚的聚合异丁烯酸甲脂粘结剂产生气态的异丁烯酸甲脂单体，它们产生的速率和通过残余的聚合物粘结剂体或带气孔扩散到表面的速率是由温度控制的。于是温度快速增加会产生大量的不能轻易扩散到表面的气态组分，尤其当坯体尚未达到相当高的渗透率时，这些情况下，即如果一些带内部局部区域的气体分压高于环境气体压力时很容易产生气泡。可以通过使用非常缓慢的加热速率使整个排粘结剂过程用几天的时间（Calvert 和 Cima，1990），来避免上述的不理想的排粘结剂状况。

许多公开的理论（German，1987；Cima 等，1989；Sohn 和 Wall，1990）和实验（Dong 和 Bower，1989；Masia 等，1989；Verweij 和 Bruggink，1990）的工作论述了一般陶瓷的（Ferrato 等，1994）和特殊陶瓷带的（Kahn 和 Chase，1992；McAndrew，1992）与粘结剂排除有关的问题。这里只引用了它们中的一部分。

7.5　结论和展望

作为一种陶瓷湿法成型工艺，流延成型在以适当的价格生产大量平整薄的且均匀的陶瓷薄片以作为大量陶瓷元器件的初始产品的应用方面表现出了出色的优点。对于一些特殊的要求，带的性质可以通过应用具有明确的和可控功能特性的材料和适合的工艺路线来设计。

流延这章着重强调了在生坯中一般追求的高陶瓷粉末密堆的目标仅仅适用于单层元件。而需要叠层的多层制造工艺需要低生带密度，但不允许存在有不均匀或硬团聚体。

对于有明确性能的低成本的陶瓷带的不断增长的兴趣，带来了在理论和实验的研究和开发中的焦点。结果使人们对控制整个流延成型工艺的物理和化学机制，尤其是各种添加组分的特殊作用、任务和相互之间的作用的理解不断加深。

于是，流延领域的现状的特征是材料性能和工艺技术不断改进。同时可见未来领域的一些倾向和趋势(Tormey 等，1984)。对于一些可预见的创新，有些实际上已经应用。下面的例子，将说明可想象得到的发展。

• p. 259 •

陶瓷粉体合成的化学工艺，包括水热技术、金属有机化合物的溶粘结剂凝胶工艺和液相反应法，能够以相对较低的成本(Segal，1994)生产纯的具有可调节尺寸分布的小陶瓷粉体。这些粉体对于具有高可靠性、重复性的部件的制备将带来好处。

可以预期具有内嵌的预制陶瓷纤维的陶瓷层具有各向异性的特征，将改进在平行于陶瓷平板的方向力学和电学性能(Kelley 和 Amatcan，1990)。同样非各向同性定向晶粒陶瓷也可被引入到许多带的应用中。在陶瓷基体上将一些特殊形状和定位的孔洞结合起来，也能提供一些控制其力学和电学性能的潜力，如各向异性的柔量、共振频率和耦合性能。

未来的粘结剂材料可能由液态的有机单体组成，它可以在成型后由化学或物理反应而聚合(Tormey 等，1984；Landhau 等，1987，Yoshikawa 等，1990)。这样，可以省略一些特殊的挥发性溶剂，并且不必提供干燥阶段。只有在聚合物相固化时其边缘才产生收缩，这就使获得具有小偏差的带厚度成为可能。而且通过光敏的聚合物粘结剂来成型干的生带也具有很大的吸引力。

就分散剂而言，采用合成添加剂来代替天然产物已经证明了其优越性。举个例子来说，与广泛应用的由多达 44 种不同脂肪酸所组成的鲱鱼油(Bohnlein-Mauβ 等，1992)相比，它们不仅仅能够更好地界定，而且它们也易于再生，并且适用于陶瓷颗粒表面和周围介质。而且可以获得纳米尺寸粉末颗粒的足以流动的浓悬浮体(Aksay 等，1989)。

对于梯度复合材料，各种流延成型技术可成为具有吸引力的生产方法。Mistler(1973)提出了适用于此目的的三层流延装置，它也能够很容易地扩展至更多层。它突出的优点是不需要特殊的叠层工艺就可生产多层复合材料。而且，单层的厚度并不受与单独加工它们相关的必要条件限制，同理粘结剂的含量可以减至最小。

上面已经介绍了带的粘结剂热分解时产生复杂问题。临时性的有机成分的脱脂过程和对环境污染将会对流延成型工艺未来的发展产生决定性影响。尽管由于水系的粘结剂体系的所描述的种种限制，清洁空气的条例已经施加越来越大的压力在不管是以溶液形

式还是更主要的在水系粘结剂分散体系中用水来代替有机溶剂。因而，大大地将有机组分的总量减少至带体积的 10%，甚至更少，应该是有可能的。

一种非常有希望的排除聚合物的方法是采用反应化学工艺来代替有机组分的热分解(Boch 和 Chartier，1988；Tormey 等，1984)。这种表面控制的反应能够更好地处理有机残余物，并减少由于脱脂过程中产生应力破坏问题。

• p. 260 •

7.6 致　　谢

我想对本书的编者 R. J. Brook 教授和其中的一位主编 R. W. Cahn 教授表达我的感激之情。在本章的准备中，他们给予了不断的鼓励和极大的耐心。

我还要感谢西门子 AG 公司给我这个机会写这些内容。我尤其要感谢我的上级和同事在本章写作过程中对我不断的关心和偏爱。

我深深感谢我的同事 G. Preu 女士制作了大量的 SEM 显微照片和 A. Wolff 先生对一些图、照片的制作和忠告。

最后，我感谢 B. Kirsch 女士非常耐心地和熟练地按我难以辨认的手稿打印。

7.7 参 考 文 献

Abicht, H. P., Völtzke, D., Müller, T. (1990), *Z. Chem. 30 (11)*, 385.

Aksay, I. A., Stangle, G. C., Sarikaya, M. (1989), in: *Ceramic Powder Processing Science*: Hausner, H., Messing, G. L., Hirano, S. (Eds.). Köln, FRG: Deutsche Keramische Gesellschaft, pp. 463–470.

Allan, T. (1981), *Particle Size Measurement*, 3rd ed. London: Chapman and Hall.

Arendt, R. H., Rosolowski, J. H. (1979), U. S. Patent 4 152 280.

Barringer, E. A., Bowen, H. K. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, C199.

Bast, S. (1990), *Keram. Z. 42*, 650.

Belosi, A., Fiori, C., Vincenzini, P. (1980), *La Chim. Ind. (Milan) 62*, 913.

Bernhardt, C. (1990), *Granulometrie*, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Besson, J. L., Boch, P., Chartier, T. (1987), in: *High Tech Ceramics, Materials Science Monographs*, Vol. 38. Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 633–642.

Biggers, J. V., Shrout, T. R., Schulze, W. A. (1979), *Am. Ceram. Soc. Bull. 58*, 516.

Blodgett, A. J., Jr. (1980), *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, CHMT 3*, 634.

Blum, J. B., Cannon W. R. (1985), *Mater. Res. Soc Symp. Proc. 40*, 77.

Boch, P., Chartier, T. (1988), in: *Ceramic Developments*, Vol. 34–38: Sorrel, C. C., Ben-Nissan, B. (Eds.), Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech. Materials Science Forum, pp. 813–819.

Boch, P., Chartier, T., Huttepain, M. (1986), *J. Am. Ceram. Soc. 69 (8)*, C191.

Böhnlein-Mauß, J., Sigmund, W., Wegner, G., Meyer, W. H., Heßel, F., Seitz, K., Roosen, A. (1992), *Adv. Mater 4*, 73.

Bonekamp, B. C., Van't Veen, W. H., Schoute, M. J., Veringa, H. J. (1989), in: *Euro-Ceramics I*, Vol. 1: De Wirth, G., Terpstra, R. A., Metselaar, R. (Eds.). London: Elsevier Applied Science, pp. 1145–1149.

Braun, L. Morris, J. R., Jr., Cannon, W. R. (1985), *Am. Ceram. Soc. Bull. 64*, 727.

Brewer, J. A. (1990), *Ceram. Trans. 15*, 651.

Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990a), *Sol–Gel Science*, Boston: Academic Press, Chap. 8, pp. 453–513.

Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990b), *Sol–Gel Science*. London: Academic Press.

Brook, R. J. (1976), in: *Treatise on Material Science and Technology*, Vol. 9: Wang, F. F. Y. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 331–364.

Brook, R. J. (1989), in: *Ceramic Powder Processing Science*: Hausner, H., Messing, G. L., Hirano, S (Eds.). Köln, FRG: Deutsche Keramische Gesellschaft, pp. 667–672.

Brown, G. L. (1956), *J. Polym. Sci. 12*, 423.

Brown, A. J., Bultitude, J., Lawson, J. M., Winbow, H. D., Witek, S. (1991), in: *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses*: Schneider, S. J., Jr. (Ed.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 43–51.

Brunner, D. G. (1988), *Sprechsaal 121(3)*, 181.

Calvert, P., Cima, M. J. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 575.

Calvert, P. D., Tormey, E. S., Pober, R. L. (1986a), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65*, 669.

Calvert, P. D., Lalanandham, R. R., Parish, M. V., Fox, J., Lee, H., Pober, R. L., Tormey, E. S., Bowen, H. K. (1986b), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 73*, 579.

Cannon, W. R., Becker, R., Mikeska, K. R. (1989), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 26: Yan, M. F., Niwa, K., O'Bryan, H. M., Young, W. S. (Eds.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 525–541.

Cannon, W. R., Morris, J. R., Mikeska, K. R. (1986), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 19: Blum, J. B., Cannon, W. R. (Eds.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 161–174.

Cannon, W. R., Danforth, S. C., Flint, J. H., Haggerty, J. S., Marra, R. A. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 324.

Cesarano, J., III, Aksay, I. A., Bleier, A. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 250.

Chane-Ching, J. Y., Paraud, N., Bortzmeyer, D., Abouaf, M. (1989), in: *Ceramic Powder Processing Science*: Hausner, H., Messing, G. L., Hirano, S. (Eds.). Köln, FRG: Deutsche Keramische Gesellschaft, pp. 547–553.

Chartier, T., Boch, P. (1988), in: *Science of Ceramics*, Vol. 14: Taylor, D. (Ed.). Shelton, U. K.: The Institute of Ceramics, pp. 169–174.

Chartier, T., Bruneau, A. (1993), *J. Eur. Ceram. Soc. 12*, 243.

Chartier, T., Streicher, E., Boch, P. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 1653.

Chartier, T., Besson, J. L., Boch, P. (1988), *Adv. Ceram. 24B*. Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 1131–1138.

Chol, G. R. (1971), *J. Am. Ceram. Soc. 54*, 34.

Chou, Y. T., Ko, Y. T., Yan, M. F. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, C280.

Ciftcioglu, M., Akinc, M., Burkhart, L. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, C329.

Cima, M. J., Dudziak, M., Lewis, J. A. (1989a), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1087.

Cima, M. J., Lewis, J. A., Devoe, A. D., (1989b), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1192.

Cooper, A. (1984), in: *Surfactants*, Chap. 2: Tadros, T. F. (Ed.). London: Academic Press, pp. 19–52.

Cooper, D., Newland, B. G., Shepley, F. W. (1987), in: *High Tech Ceramics*: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 1549–1558.

Costa, A. D. S., Traqueia, L. S. M., Labrincha, J. A. (1993), in: *Third Euro-Ceramics*, Vol 1: Duran, P.,

Fernandez, J. F. (Eds.). San Vicente, Spain: Faenza Editrice Iberica, pp. 573–578.
Cutler, I. B. (1978), in: *Ceramic Processing Before Firing*: Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L. (Eds.). New York: Wiley, Chap. 3, pp. 21–29.
Davis, J. E., Carithers, V. G., Watson, D. R. (1971), *Am. Ceram. Soc. Bull. 50*, 906.
Dawkins, J. V., Guest, M. J., Taylor, G. (1982), in: *The Effect of Polymers on Dispersion Properties*: Tadros, T. F. (Ed.). London: Academic Press, Chap. 2, pp. 39–58.
Dayton, G. O., Schulze, W. A., Shrout, T. R. Swartz, S., Biggers, J. V. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 9. Mangels, J. A., Messing, G. L. (Eds.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 115–139.
Deryaguin, B. V., Landau, L. D. (1941), *Acta Physicochim. 14*, 633.
Descamps, M., Moreau, G., Mascart, M., Thierry, B. (1994), *J. Eur. Ceram. Soc. 13*, 221.
Di Marcello, F. W., Key, P. L., Williams, J. C. (1972), *J. Am. Ceram. Soc. 55*, 509.
Dong, C., Bowen, H. K. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1082.
Ettre, K., Castles, G. R. (1972), *Am. Ceram. Soc. Bull. 51*, 483.
Feil, M. (1986), in: *Hybridintegration*: Reichl, H. (Ed.). Heidelberg: Hüthig, pp. 297–313.
Ferrato, M., Chartier, T., Baumard, J. F., Coudamy, G. (1994), *CFI, Ceram. Forum Int. 71 (1/2)*, 8.
Fiori, C., De Portu, G. (1986), *Brit. Ceram. Proc 38*, 213.
Fisher, G., Schober, M. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 1087.
Flock, W. M. (1978), in: *Ceramic Processing Before Firing*: Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L. (Eds.). New York: Wiley, Chap. 9, pp. 85–100.
Ford, R. W. (1986), *Ceramics Drying*, New York: Pergamon Press.
Fukuura, I., Hirao, T. (1989), in: *Advanced Technical Ceramics*: Somiya, S. (ed.). Tokyo: (Transl.) Academic Press, pp. 65–81.
Gallagher P. K. (1991), in: *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses*: Schneider, S. J., Jr. (Ed.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 52–64.
Gardner, R. A., Nufer, R. W. (1974), *Solid State Technol. 17 (May)*, 38.
Garino, T. J., Bowen, H. K. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, C315.
Gassner, W., Rossner, W., Tomandl, G. (1991), in: *Ceramics Today – Tomorrow's Ceramics*: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 951–958.
Gattuso, T. R., Bowen, H. K. (1985), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 10: Kingery, W. D. (Ed.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., 644–655.
German, R. M. (1987), *Int. J. Powder Metall. 23*, 237.
Goodman, G. (1986), in: *Ceramic Materials for Electronics*: Buchanan, R. C. (Ed.). New York: Marcel Dekker, pp. 79–138.
Goodwin, J. W. (1990), *Am. Ceram. Soc. Bull. 69*, 1694.
Graule, T., Gauckler, L. J. (1993), in: *Third Euro-Ceramics*, Vol. 1: Duran, P., Fernandez, J. F. (Eds.). San Vicente, Spain: Faenza Editrice Iberica, pp. 491–500.
Gurak, N. R., Josty, P. L., Thompson, R. J. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 1495.
Hagemann, H. J., Henning, D., Wernicke, R. (1983/84), *Philips Tech. Rev. 41(3)*, 89.
Haggerty, J. S. (1991), in: *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*: Brook, R. J. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 165–166.
Halloran, J. W. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 9: Mangels, J. A., Messing, G. L. (Eds.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 67–75.
Halloran, J. W. (1991), in: *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses*: Schneider, S. J., Jr. (Ed.), Materials Park, OH: ASM Int., pp. 109–114.
Hampton, J. H. D., Savage, S. B., Drew, R. A. L. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 1040.
Heinrich, J., Huber, J., Förster, S., Quell, P. (1987a), *Ind. Ceram. 7*, 34.
Heinrich, J., Huber, J., Schelter, H., Ganz, R., Golly, R., Förster, S., Quell, P. (1987b), *Brit. Ceram. Trans. J. 86 (6)*, 178.
Hellebrand, H., Cramer, D., Probst, I., Wolff, A., Lubitz, K. (1994), in: *Proc. 4th Int. Conf. on New Actuators*: Borgmann, H., Lenz, K. (Eds.). Bremen, FRG: AXON Technology Consult, pp. 119–122.
Henson, W. A., Taber, D. A., Bradford, E. B. (1953), *Ind. Eng. Chem. Res. 45*, 735.
Hofer, M. (1990), Dissertation, Technische Universität München.
Holmes, M. H., Newnham, R. E., Cross, L. E. (1979), *Am. Ceram. Soc. Bull. 58*, 872.
Howard, K. E., Lakeman, C. D. E., Payne, D. A. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2543.
Howatt, G. N. (1952), U. S. Patent 2 582 993.
Howatt, G. N., Breckenridge, R. G., Brownlow, J. M. (1947), *J. Am. Ceram. Soc. 30*, 237.
Humphreys, C. J. (1991), in: *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*: Brook, R. J. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 67–73.
Hyatt, E. P. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65*, 637.
Jaycock, M. J. (1986), in: *Dispersion of Powders in Liquids*, 3rd ed.: Parfitt, G. D. (Ed.). London: Elsevier Applied Science, Chap. 2, pp. 51–98.
Johnson, D. W., Jr., Gallagher, P. K. (1978), in: *Ceramic Processing Before Firing*: Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L. (Eds.). New York: Wiley, Chap. 12, pp. 125–139.
Kahn, M. (1986), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 19: Blum, J. B., Cannon, W. R. (Eds.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 185–188.
Kahn, M., Chase, M. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 649.
Kahn, M., Burks, D. P., Burn, I., Schulze, W. A. (1988), in: *Electronic Ceramics*: Levinson, L. M. (Ed.). New York: Marcel Dekker, pp. 191–274.
Karas, A., Kumagai, T., Cannon, W. R. (1988), *Adv. Ceram. Mater. 3*, 374–377.
Karneko, N., Rhine, W. E., Bowen, H. K. (1988), *Ceram. Trans. 1A*, 410.

Keizer, K., Burggraaf, A. J. (1988), in: *Science of Ceramics*, Vol. 14: Taylor, D. (Ed.). Shelton, U. K.: Inst. of Ceramics, pp. 83–93.

Kelley, M. A., Amateau, M. F. (1990), in: *Metal and Ceramic Matrix Composites*, Baghat, R. B., Clauer, A. H., Kumar, P., Ritter, A. M. (Eds.). Warrendale, PA: Minerals, Metals & Materials Soc., pp. 23–30.

Kimura, T., Holmes, M. H., Newnham, R. E. (1982), *J. Am. Ceram. Soc. 65*, 223.

Kingery, W. D. (1978), in: *Ceramic Processing Before Firing*: Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L. (Eds.). New York: Wiley, Chap. 23, pp. 291–305.

Kitoako, T., Seki, Y. (1988), *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed. 96*, 572.

Kittel, H. (1976a), *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, Bd. III, Berlin: Verlag W. A. Colomb, pp. 137–236.

Kittel, H. (1976b), *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, Bd. III, Berlin: Verlag W. A. Colomb, pp. 17–136.

Kulig, M., Preu, G., Cramer, D., Lubitz, K. (1995), *Proc. 8th CIMTEC*, Florence, in press.

Landham, R. R., Nahass, P., Leung, D. K., Ungureit, M., Rhine, W. E., Bowen, H. K., Calvert, P. D. (1987), *Am. Ceram. Soc. Bull. 66*, 1513.

Lange, F. F. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 83.

Langhals, H. (1982), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21*, 724 [*Angew. Chem. 94*, 739].

Lehmann, J., Rieß, W., Ziegler, G. (1993), in: *Third Euro-Ceramics*, Vol. 1: Duran, P., Fernandez, J. F. (Eds.). San Vicente, Spain: Faenza Editrice Iberica, pp. 485–489.

Leschonski, K. (1989), in: *Ceramic Powder Processing Science*: Hausner, H., Messing, G. L., Hirano, S. (Eds.). Köln, FRG: Deutsche Keramische Gesellschaft, pp. 521–534.

Lin, S.-H., Swartz, S. L., Schulze, W. A., Biggers, J. V. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66*, 881.

Liniger, E., Raj, R. (1987), *J. Am. Ceram. Soc. 70*, 843.

Liniger, E., Raj, R. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, C408.

Lubitz, K. (1995), in: *Piezokeramik*: Ruschmeyer, K. (Ed.). Reiningen-Malmsheim, FRG: Expert Verlag, pp. 59–80.

Lubitz, K., Hellebrand, H. (1990), in: *Proc 7th Int. Symp. on Application of Ferroelectrics, ISAF 90*: Krupanidhi, S. B., Kurtz, S. K. (Eds.). Piscataway, NJ: IEEE, pp. 509–912.

Lubitz, K., Hellebrand, H., Cramer, D., Probst, I. (1991), in: *Euro-Ceramics II*, Vol. 3: Ziegler, G., Hausner, H. (Eds.). Köln, FRG: Deutsche Keramische Gesellschaft, pp. 1955–1972.

Lynch, J. F., Gaibrois, A. M., Lands, W. F., Vernon, P. M., Jr. (1989), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 26: Yan, M. F., Niwa, K., O'Bryan, H. M.,Young, W. B. (Eds). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 577–583.

Malghan, S. G. (1991), in: *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses*: Schneider, S. J., Jr., (Ed.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 75–82.

Malghan, S. G., Dragoo, A. L. (1991), in: *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses*: Schneider, S. J., Jr. (Ed.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 65–74.

Masia, S., Calvert, P. D., Rhine, W. E., Bowen, H. K. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 1907.

Matijevic, E. (1989a), in: *Ceramic Powder Processing Science*: Hausner, H., Messing, G. L., Hirano, S. (Eds.). Köln, FRG: Deutsche Keramische Gesellschaft, pp. 25–34.

Matijevic, E. (1989b), in: *Science of Sintering*: Uskokovic, D. P., Palmour, H., III, Spriggs, R. M. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 101–115.

Matsubara, T., Yamada, Y., Kase, J., Irisawa, N., Shimoyama, J., Mitsuhashi, M., Sasaki, M., Abe, H., Morimoto, T. (1989), in: *Advanced Superconductors, Proc. 1st Int. Symp. Supercond.*: Kitazawa, K., Ishiguro, T. (Eds.). Tokyo: Springer, pp. 313–317.

McAndrew, T. P. (1992), U. S. Patent 5 089 070.

McGeary, R. K. (1961), *J. Am. Ceram. Soc. 44*, 513.

McHale, A. E. (1991), in: *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses*: Schneider, S. J., Jr. (Ed.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 115–121.

McKinnon, R. J., Blum, J. B. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 9: Mangels, J. A., Messing, G. L. (Eds.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 158–163.

McPheeters, C. C., Dees, D. W., Dorris, S. E., Picciolo, J. J. (1988), *Fuel Cell Seminar*, Washington, DC: Courtesy Associates, pp. 29–32.

Mikeska, K. R., Cannon, W. R. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 9: Mangels, J. A., Messing, G. L. (Eds.). Columbus, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 164–183.

Mikeska, K. R., Cannon, W. R. (1988), *Colloids Surf. 29*, 305.

Mistler, R. E. (1973), *Am. Ceram. Soc. Bull. 52*, 850.

Mistler, R. E. (1990), *Am. Ceram. Soc. Bull. 69*, 1022.

Mistler, R. E. (1991), in: *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses*: Schneider, S. J., Jr. (Ed.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 159–165.

Mistler, R. E., Morzenti. P. T., Shanefield, D. J. (1974), *Am. Ceram. Soc. Bull 53*, 564.

Mistler, R. E., Shanefield, D. J., Runk, R. B. (1978), in: *Ceramic Processing Before Firing*, Chap. 30: Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L. (Eds.). New York: Wiley, pp. 411–447.

Mizuta,S., Parish, M. V., Bowen, H. K. (1984), *Ceram. Int. 10*, 83.

Moreno, R. (1992a), *Am. Ceram. Soc. Bull. 71*, 1647.

Moreno, R. (1992b), *Am. Ceram. Soc. Bull. 71*, 1521.

Morris, J. R., Cannon,W. R. (1986), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 60*, 135.

Morrison, W. H., Jr. (1985), *J. Coat. Technol. 57*, 55.

Mujumdar, A. S. (Ed.) (1980), *Advances in Drying*, Vol. 1. New York: Hemisphere Publishing.

Mujumdar, A. S. (Ed.) (1983), *Advances in Drying*, Vol. 2. New York: Hemisphere Publishing.

Nagai, A., Kimura, Y. (1989), in: *Advanced Technical Ceramics*: Somiya, S. (Ed.). Tokyo: (Transl.) Aca-

demic Press, Chap. 3, pp. 27–64.
Nahass, P., Rhine, W. E., Pober, R. L., Bowen, H. K. (1990), *Ceram. Trans 15*, 355.
Namensma, P. A., Van der Molen, S. B. (1989), *Euro-Ceramics I*, Vol. 2: De Wirth, G., Terpstra, R. A., Metselaar, R. (Eds.). London: Elsevier Applied Science, pp. 2131–2135.
Newnham, R. E., Skinner, D. P., Cross, L. E. (1978), *Mater. Res. Bull. 13*, 525.
Nguyen Quang Minh (1991), *CHEMTECH, Feb.*, 120.
Niesz, D. E., Bennett, R. B., Snyder, M. J. (1972), *Am. Ceram Soc. Bull. 51*, 677.
Ohde, N., Utsumi, K., Ochi, A., Takahashi, S. (1988), *Inst. Electron., Inf. Commun. Eng. Jpn. Tech. Rep. 52*, 220.
Onoda, G. J., Jr. (1978), in: *Ceramic Processing Before Firing*: Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L. (Eds.). New York: Wiley, Chap. 19, pp. 239–251.
Otsuka, K., Ohsawa, Y., Yamada, K. (1986a), *Yogyo Kyokai Shi 94*, 351.
Otsuka, K., Kitamura, W., Ohsawa, Y., Sekibata, M. (1986b), *Yogyo Kyokai Shi 94*, 1136.
Ottewill, R. H. (1984), in: *Surfactants*: Tadros, T. F. (Ed.). London: Academic Press, Chap. 1, pp. 1–18.
Parfitt, G. D. (1986a), in: *Dispersion of Powders in Liquids*, 3rd ed.: Parfitt, G. D. (Ed.). London: Elsevier Appl. Sci. Publ., Chap. 1, pp. 1–50.
Parfitt, G. D. (Ed.) (1986b). *Dispersion of Powders in Liquids*, 3rd ed. London: Elsevier Applied Science.
Parfitt, G. D., Rochester, C. H. (Eds.) (1983), *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*. London: Academic Press.
Parish, M. V., Garcia, R. R., Bowen, H. K. (1985), *J. Mater. Sci. 20*, 996.
Patankar, A. N., Mandal, G. (1980), *Trans. J. Br. Ceram. Soc. 79*, 59.
Paulus, M. (1984), in: *Materials Science Research*, Vol. 17: Davis, R. F., Palmour, H., III, Porter, R. L. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 177–191.
Pepin, J. G., Borland, W., O'Callaghan, P., Young, R. J. S. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 2287.
Pober, R. L., Barringer, E. A., Parish, M. V., Levoy, N., Bowen, H. K. (1984), in: *Materials Science Research*, Vol. 17: Davis, R. F., Palmour, H., III, Porter, R. L. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 193–206.
Ponton, C. B. (1993), in: *Third Euro-Ceramics*, Vol. 1: Duran, P., Fernandez, J. F. (Eds.). San Vicente, Spain: Faenza Editrice Iberica, pp. 189–194.
Prasad, V. C. S. (1982), *Trans. Ind. Ceram. Soc. 41*, 85.
Prasad, V. C. S. (1988), *Trans. Ind. Ceram. Soc. 47*, 25.
Prasad, V. C. S., Panchapakesan, K. (1982), *Am. Ceram. Soc. Bull. 61*, 1234.
Rabin, B. H. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2757.
Rao, A. S. (1987), *Ceram. Int. 13*, 233.
Reichardt, C. (1979), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18*, 98 [*Angew. Chem. 91*, 119].
Rhines, F. N. (1978), in: *Ceramic Processing Before Firing*: Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L. (Eds.). New York: Wiley, Chap. 25, pp. 321–341.
Rhodes, W. H. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 19.
Richerson, D. W. (1982), *Modern Ceramic Engineering*, New York: Marcel Dekker, Vol. II, Chap. 5, pp. 149–177.
Riedel, R. (1991), in: *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*: Brook, R. J. (Ed.). Oxford: Pergamon Press, pp. 299–303.
Ring, T. A. (1989), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 26: Yan, M. F., Niwa, K., O'Bryan, H. M., Young, W. S. (Eds.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 569–576.
Roosen, A. (1988), *Ceram. Trans. 1B*, 675.
Roosen, A., Hessel, F., Fischer, H., Aldinger, F. (1990), *Ceram. Trans. 12*, 451.
Runk, R. B., Andrejco, M. J. (1975), *Am. Ceram. Soc. Bull. 54*, 199.
Russel, W. B. (1987), *Powder Technol. 51*, 15.
Sacks, M. D., Scheiffele, G. W. (1986), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 19: Blum, J. B., Cannon, W. R. (Eds.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 175–184.
Sawicka, B. D., Ellingson, W. A., McPheeters, C. C. (1987), *Ceram. Eng. Sci. Proc. 8*, 525.
Schat, B. R. (1970), *Proc. Br. Ceram. Soc. 18*, 281.
Scherer, G. W. (1990a), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3.
Scherer, G. W. (1990b), *Ceram. Trans. 12*, 561.
Scherer, G. W., Garino, T. J. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, 216.
Schießl, M., Ivers-Tiffee, E., Wersing, W. (1991), in: *Ceramics Today – Tomorrow's Ceramics*, Part D: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 2607–2614.
Schmidt, W. G. (1989), in: *Ceramic Powder Processing Science*: Hausner, H., Messing, G. L., Hirano, S. (Eds.). Köln, FRG: Deutsche Keramische Gesellschaft, pp. 535–546.
Schubert, H., Petzow, G. (1988), in: *Science of Ceramics*, Vol. 14: Taylor, D. (Ed.). Shelton, UK: Institute of Ceramics, pp. 107–112.
Schwartz, B. (1988), in: *Electronic Ceramics*. Levinson, L. M. (Ed.). New York: Marcel Dekker, pp. 1–44.
Schwartz, B., Wilcox, D. L. (1967), *Ceram. Age 83*, 40.
Segal, D. (1994), in: *Ceramic Technology International 1994*: Birkby, I. (Ed.). London: Sterling Publications, pp. 34–36.
Shanefield, D. J. (1986), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 19: Blum, J. B., Cannon, W. R. (Eds.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 155–160.
Shanefield, D. J., Mistler, R. E. (1971), *West. Electr. Eng. 15*, 26.
Shanefield, D. J., Mistler, R. E. (1974), *Am. Ceram Soc. Bull. 53*, 416.
Shanefield, D. J., Mistler, R. E. (1976), *Am. Ceram. Soc. Bull. 55*, 213.
Shaw, D. J. (1975a), *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, London: Butterworths.
Shaw, D. J. (1975b), *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*: London: Butterworths, Chap. 9,

pp. 187–205.
Sliva, P., Dayton, G. O., Cross, L. E., Scheetz, B. E. (1989), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 26: Yan, M. F., Niwa, K., O'Bryan, H. M., Young, W. S. (Eds.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 583–596.
Smith, A. L. (1986), in: *Dispersion of Powders in Liquid,* 3rd ed.: Parfitt, G. D. (Ed.). London: Elsevier Applied Science, Chap. 3, pp. 99–148.
Sohn, H. Y., Wall, D. R. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2953.
Somiya, S., Yoshimura, M., Kikugawa, S. (1984), in: *Materials Science Research*, Vol. 17: Davis, R. F., Palmer, H., III, Porter, R. L. (Eds.). New York: Plenum Press, pp. 155–166.
Stetson, H. W. (1965), U. S. Patent 3 189 978.
Stetson, H. W., Schwartz, B. (1961), *Am. Ceram. Soc. Bull. 40*, 584.
Suzuki, M., Kondoh, S., Yanagisawa, E., Shimoyama, J., Irisawa, N., Morimoto, T. (1990), *Jpn. J. Appl. Phys. 29*, L67.
Tadros, T. F. (1982), in: *The Effect of Polymers on Dispersion Properties:* Tadros, T. F. (Ed.). London: Academic Press, Chap. 1, pp. 1–38.
Tadros, T. F., (Ed.) (1984a), *Surfactants*. London: Academic Press.
Tadros, T. F. (1984b), in: *Surfactants:* Tadros, T. F. (Ed.). London: Academic Press, Chap. 9, pp. 197–220.
Tai, L.-W., Lessing, P. A. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 155.
Takahashi, S. (1986), *Am. Ceram. Soc. Bull. 65*, 1156.
Takaya, M., Mochizuki, Y., Yazuda, K. (1990), European Patent EP0433176 A2.
Talen, H. W. (1962), *FATIPEC Congressbook V*, Milano, pp. 137–161.
Temperley, H. N. V., Trevena, D. H. (1978), *Liquids and Their Properties*. Chichester: Ellis Horwood.
Thompson, J. J. (1963), *Am. Ceram. Soc. Bull. 42*, 480.
Tormey, E. S. (1987), *Surfactant Sci. Ser., Surfactants Emerging Technol. 26*, 85.
Tormey, E. S., Pober, R. L., Bowen, H. K., Calvert, P. D. (1984), in: *Advances in Ceramics*, Vol. 9: Mangels, J. A., Messing, G. L. (Eds.). Westerville, OH: Am. Ceram. Soc. pp. 140–149.
Ueyama, T., Kaneko, N. (1987), in: *High Tech Ceramics*: Vincenzini, P. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 1451–1458.
Ueyama, T., Wada, H., Kaneko, N. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, C74.
Utsumi, K. (1991), *Am. Ceram. Soc. Bull. 70*, 1050.
Verweij, H., Bruggink, W. H. M. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 226.
Verwey, E. J. W., Overbeek, J. T. G. (1948), *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier.
Watanabe, H., Kimura, T. Yamaguchi, T. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 289.
Watanabe, H., Kimura, T., Yamaguchi, T. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 139.
Wersing, W., Lubitz, K., Mohaupt, J. (1986a), *Ferroelectrics 68*, 77.
Wersing, W., Schnöller, M., Wahl, H. (1986b), *Ferroelectrics 68*, 145.
Wersing, W., Wahl, H., Schnöller, M. (1988), *Ferroelectrics 87*, 271.
Williams, J. C. (1976), in: *Treatise on Material Science and Technology*, Vol. 9: Wang, F. F. Y. (Ed.). New York: Academic Press, pp. 331–364.
Wood, B. C. (1991), in: *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses:* Schneider, S. J., Jr. (Ed.). Materials Park, OH: ASM Int., pp. 83–89.
Yamamoto, J. K., Kata, K., Shimada, Y. (1989), *Mater. Lett. 8*, 278.
Yeh, T.-S., Sacks, M. D. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, C484.
Yoshikawa, S., Haertling, C., Smith, D., Newnham, R. (1990), *Ceram. Trans. 12*, 553.
Young, W. S. (1986), in: *Ceramic Materials for Electronics*: Buchanan, R. C. (Ed.). New York: Marcel Dekker, pp. 403–424.
Zhao, J., Harper, M. P. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 530.
Ziegler, E. (1986), in: *Hybridintegration*: Reichl, H. (Ed.). Heidelberg: Hüthig. pp. 13–27.

一般阅读资料

Allan, T. (1981), *Particle Size Measurement*, 3rd ed. London: Chapman and Hall.
Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990), *Sol-Gel Science*. London: Academic Press.
Buchanan, R. C. (Ed.) (1986), *Ceramic Materials for Electronics*. New York: Marcel Dekker.
Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976), *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. New York: Wiley.
Onoda, G. Y. Jr., Hench, L. L. (Eds.) (1978), *Ceramic Processing Before Firing*. New York: Wiley.
Parfitt, G. D. (Ed.) (1986), *Dispersion of Powders in Liquids*, 3rd ed. London: Elsevier Applied Science.
Parfitt, G. D., Rochester, C. H. (Eds.) (1983), *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*. London: Academic Press.
Shaw, D. J. (1975), *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London: Butterworths.
Tadros, T. F. (Ed.) (1982), *The Effect of Polymers on Dispersion Properties*. London: Academic Press.
Tadros, T. F. (Ed.) (1986), *Surfactants*. London: Academic Press.
Taylor, G. W. (Ed.) (1986), *Special Issue on Multilayer and Other Ferroelectric Ceramic Composites. Ferroelectrics*, Vol. 68 (1–4). New York: Gordon and Breach.
Temperley, H. N. V., Trevena, D. H. (1978), *Liquids and Their Properties*. Chichester: Ellis Horwood.

8 注射成型

Julian R. G. Evans
Department of Materials Technology, Brunel University, Uxbridge, Middlesex, U. K
(唐绍裘译　谢志鹏校)

目　录

符号与缩语表

a　活度(无量纲)

a_0　颗粒间距(m)

a_m　摩尔吸附面积(m^2)

A　Hamaker 常数(J)

c　临界缺陷尺寸(m)

c_1, c_2　WLF 常数(无量纲,K)

C　粘度公式中的常数(无量纲);比热($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

d_0　粒径(m)

D　混合物中的扩散系数($m^2 \cdot s^{-1}$)

D_2　连续相中的扩散系数($m^2 \cdot s^{-1}$)

E　弹性模量($N \cdot m^{-2}$);活化能($J \cdot mol^{-1}$)

f　形状因子(无量纲)

F　范德瓦尔斯力(N)

F_g　重力(N)

h　残余重量分数($0<h<1$);链的末端距(m);表面导热系数($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)

H_0　辊轴之间的距离(m)

ΔH_{vap}　汽化自由焓($J \cdot mol^{-1}$)

i　Clausius-Clapeyrom 常数(Pa)

k　吸附层厚度分数($0<k<1$)

K　吸附常数($m \cdot s^{-1/2}$)

K_0　初级速度常数(s^{-1})

K_p　渗透率(m^2)

l　链长(m);片厚(m)

L　毛细管长度(m)

m　质量分数($0<m<1$)

M　分子量($g \cdot m^{-1}$)

η　聚合物链的键合数(无量纲),流动特性系数(无量纲)

N　阿伏伽德罗常量(无量纲)

P　压力

$\dot{q}$　分解特性速率(s^{-1})

$\dot{Q}$　单体形成速率($kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$);体积流速($m^3 \cdot s^{-1}$)

r　半径(m)

R　气体常数($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

S　体比表面积(m^{-1})

t　时间(s)

T　温度(K)

T_g　玻璃转变温度(K)

T_m 熔融温度(K)

$v_1,v_2,\bar{v}$ 辊轴1,2的表面速度及平均速度($m\cdot s^{-1}$)

V 陶瓷的体积分数($0<V<1$);填充分数($0<V<1$)

V_c 陶瓷的有效体积分数($0<V_c<1$)

V_{max} 相对粘度趋近无限大时的陶瓷体积分数($0<V_{max}<1$)

V_{max}^* 收缩停止时的陶瓷体积分数($V_{max}^*<V_{max}$)

V_v 孔隙的体积分数($0<V_v<1$)

w 样品重量(g)

x 反应层深度(m)

X 反应界面的重量分数($0<x<1$)

Y 平板的半厚度(m)

Z 加热速度($k\cdot s^{-1}$)

α 热扩散系数($m^2\cdot s^{-1}$)

β 模型的膨胀率(无量纲);体积热膨胀率

$\dot{\psi}$ 剪切速率

Γ_C 颗粒间的比界面能($J\cdot m^{-2}$)

Γ 测得的断裂能($J\cdot m^{-2}$)

η 浆料的粘度($Pa\cdot s$)

η_A 表现粘度($Pa\cdot s$)

η_D 载体粘度($Pa\cdot s$)

η_r 相对粘度(无量纲)

θ 聚合物与单体的体积分数($0<\theta<1$)

$\varkappa$ 等温压缩率(Pa^{-1})

λ 常数(无量纲);热导率($W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)

π 内压力(Pa)

ρ 密度($kg\cdot m^{-3}$)

σ 应力(Pa)

σ_s^2 收缩中心的反应系数(无量纲)

τ 特性时间(s);剪切应力(Pa)

χ 聚合物-溶剂间的反应参数(无量纲)

ω 范德瓦尔斯公式中的体积常数(m)

CPVC 粉末的临界体积浓度

• p. 270 •

8.1 引　言

注射成型是陶瓷可塑成型工艺中最具适用性的一种,成型中分散于有机载体中的陶瓷颗粒处于预烧状态。与陶瓷生产中可成型复杂形状坯体的注浆法及压力注浆工艺相比,其不同之处在于:注射成型时陶瓷泥料的载体不是通过模壁除去,而是仍然留在陶瓷颗粒之间,再在稍后的工序中脱除。注射成型的主要优点有:

1. 可快速而自动地进行批量生产,且对其工艺过程可以进行精确地控制;

2. 可成型尺寸精确、形状复杂的陶瓷部件。

不足之处在于:

1. 一次性设备投资与加工成本高,仅适于大批量生产中采用;

2. 由于烧结前的固化及有机物的除去存在的不均匀性问题,故成型体的截面尺寸受到了限制。

表 8-1　注射成型的发展历史

工艺过程	年代
金属铸造	3000B. C.
压铸	1849A. D.
聚合物注射成型	1872A. D.
陶瓷注射成型	1937A. D.

从表 8-1 中可以看出,注射成型源于铸造技术(Tylecote,1962)。19 世纪中期发明的压铸法为铸造成型提高了工作效率,开阔了铸造人员的视野(Sturges,1949),19 世纪后期出现的第一台聚合物注射成型机便是基于压铸法原理制造出来的(Hyatt 和 Hyatt,1872)。有关陶瓷注射成型技术的最早报道出现于 1949 年申请的专利中,但从 1937 年起便用上了聚合物的成型机(Schwartzwalder,1949)。因此,陶瓷注射成型也就承袭了先前工艺上存在的一些问题。

在表列诸多成型方法的固化工艺中,流体先通过注射口进到截面尺寸一般都大于通道的型腔内,随后在非稳定传热的条件下流体状态从型腔壁部逐渐发生变化。在陶瓷和金属粉末的注射成型中,流体状态的改变系因有机载体的固化引起的,而有机载体的固化则是由于冷却过程中的温度低于玻璃的相变温度,或者是因为半晶态石蜡或聚合物的温度低于其熔点的结果。同时,这一状态的改变也可能是由于低分子量树脂(反应注射成型)的交联或聚合的缘故,或者通过水溶性聚合物的热胶凝作用而发生(Rivers,1978)。相反,注浆成型或压力注浆成型中,坯体的固化系自于泥浆中水分的除去直至失去流动性而导致陶瓷体积份数增大的结果。图 8-1 所示系用注射成型法制得的几种陶瓷烧结零件,它们可以作为注射成型制备复杂形状陶瓷零件的例证。

• p. 271 •

因此,陶瓷注射成型应归为聚合物加工工艺中延伸出来的其它制造技术的范围之中(Evans,1993)。在所有情况下,对陶瓷工艺作些必要的改变后这一非常确实的技术便可以得到应用。表 8-2 中综合地列出了许多成型技术。可以看出,陶瓷技术人员现在已经有了可供他们自主地使用的制造技术(Edirsinghe 和 Evans,1986;Cass,1991;Sheppard,1991;Alford 等,1990;Wright 等,1990a;Kobayashi 等,1981;Hammond 和 Evans,1991;Tummala,1988;Haunton 等,1990;Rashid 等,1991a,b;Rashid 和 Evans,1991;Greener 和

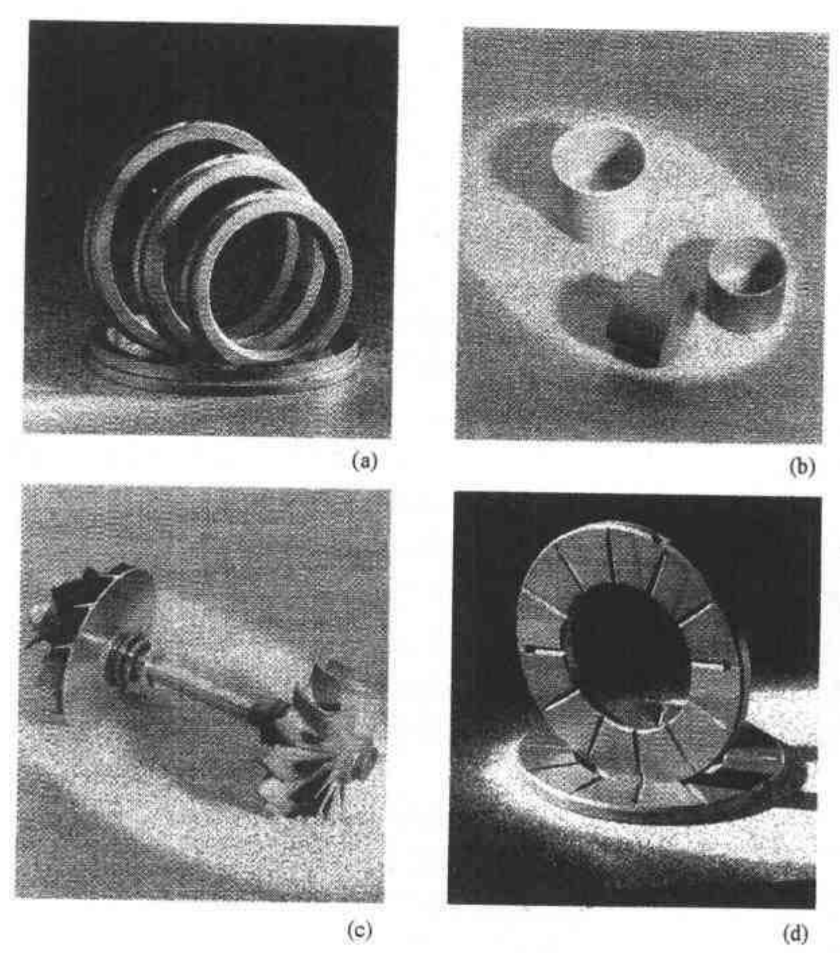


图 8-1 注射成型工艺制得的陶瓷零件
(a)SiC 密封圈(最大直径达 70mm);
(b)Si_3N_4 活塞挺杆(未烧结的与烧结的,外径达 30mm);
(c)传动轴上的 SiC 蜗轮增压器叶轮(直径为 55mm);
(d)船用蜗轮增压器上的普通滑动轴承(直径为 125mm)
(经英国 Rugby T&N Technology 首席科学家 John Woodthorpe 同意引用)

Evans,1993)。这些成型技术全都利用了高分子的各种特性,如高的粘结强度、假塑性流动特性及扩展的熔融强度(extensional melt strength)。

在各种情况下,有机物均充填在陶瓷颗粒之间的空隙中,以便将其中的空气排出。同时还希望有机物适当过量些,以允许陶瓷颗粒在进行剪切或延展流动时能够转动。图 8-2 示出了注射成型坯体中陶瓷粉料、有机载体及空隙的体积占有情况。其中,V_{max}为浆料粘度趋于无限大时,即亦颗粒相互接触时陶瓷所占有的体积分数。由此可见,陶瓷

表 8-2 陶瓷制造用的聚合物成型技术

工艺过程	参考文献
注射成型	Edirisinghe 和 Evans(1986)
挤出成型	Benbow 和 Bridgwater(1993)
溶剂成型(流延成型)	本卷第 7 章
熔融旋压成型	Cass(1991);Sheppard(1991)
线材缠绕	Alford 等(1990)
吹模法	Wright 等(1990a) Kobayashi 等(1981); Hammond 和 Evans(1991)
热层压成型	Tummala(1988)
真空成型	Haunton 等(1990)
溶剂焊接	Rashid 等(1991b)
热板焊接	Rasmid 和 Evans(1991)
超声焊接	Rashid 等(1991a)
薄膜吹制	Greenerh 和 Evans(1993)

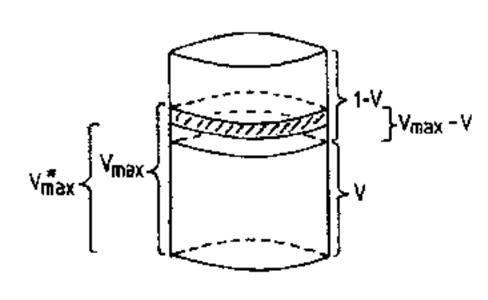


图 8-2　注射成型浆料中陶瓷粉料占有的体积分数 V 及有机载体的体积分数（$1-V$），其中 V_{max}——从粘度外推得到的；V_{max}^{*}——从测得的收缩得到的；$V_{max}^{*}\approx$粉末的临界体积分数

体积分数的有效范围 V 应小于 V_{max}。这样便有了一个空余体积分数（free volume fraction）（$V_{max}-V$），此体积分数表示的是 V_{max}时需要充填在颗粒之间的有机载体之外的空隙体积量。此空余体积分数概念十分有用，表明它能控制浆料的粘度、结合剂排除过程中的收缩，以及有机载体排除时，亦即 V 增大时从液态至假固态时的状态变化。另一方面，V_{max}^{*}表示的是结合剂除去时陶瓷的最大体积分数，它可通过测得的线收缩推算出来，且总小于 V_{max}。

假定颗粒在模腔内充满后便立即开始进入预烧状态位置的看法是错误的，也过于简单化了。包括成型后及结合剂脱除后等温存放在内的每一工艺过程中，颗粒都是处于相对的、不均匀的运动状态，成型体的变形意味着颗粒有了位移。虽然这种位移可能很小，但它们可能是往后形成缺陷的前兆。从开始到结束的整个工艺过程中的陶瓷颗粒发生的位移虽然很小，但仍应视为是永久运动的。尽管这一看法有点令人吃惊，但却是一个十分有用的概念。表 8-3 综合给出了注射成型工艺中一些将要在后面较为详细讨论的颗粒运动情况。

• p. 272 •

表 8-3　注射成型工艺过程中颗粒移动的原因

阶段	颗粒相对移动的原因
分散混合	团聚体的破坏
分配混合	基本粒子的重排
模腔填充	剪切流动下的旋转
固化	液态不均匀热收缩
	固态不均匀热收缩
	伴随着部分取向松弛的应变和冷却过程的残余应力
压制后的储存	残余应力存在下与时间有关的破坏（静态疲劳）
	伴随着应力释放和取向恢复的应变
热解	缓慢（稳态）加热时的均匀热膨胀
	残余应力的释放
	大分子取向的恢复
	絮凝作用
	粘合剂的不均匀去除引起的陶瓷体积分数的不均匀变化
	颗粒连接处粘合剂的损失引起的整体收缩
	缓慢（稳态）冷却时的均匀热收缩
排胶后的储存	由于干燥超细颗粒在大气中的不均匀水化造成的膨胀
烧结	颗粒中心可能不一致地接近

多年来，虽然注射成型机的外形没有多大变化，但工艺控制却有了改进，使其速度、时延（delay）及压力分布都能进行精确的调节与重现。Mutsuddy（1989）对用于陶瓷注射成型工艺的混料与成型设备作过评述。图 8-3 所示的注射成型机上有一带成型模具的顶紧装置，其作用是开启模具、注射成型时再闭合，它可在轴向或垂直于注射轴的方向上开启，且每一情况下的顶紧力由最大注射压力与开启方向上型模注射面积的乘积所决定。注射成

型机的另一端装有一活动支架，用以传送料筒。料筒有两种型式：一为往复螺旋式，另一为柱塞式，后者用于注射非均匀加热浆料时有一根本性的缺点。若将柱塞式料筒与塑化装置分开而单独喂料，则此缺点便可以得到克服。

• p. 273 •

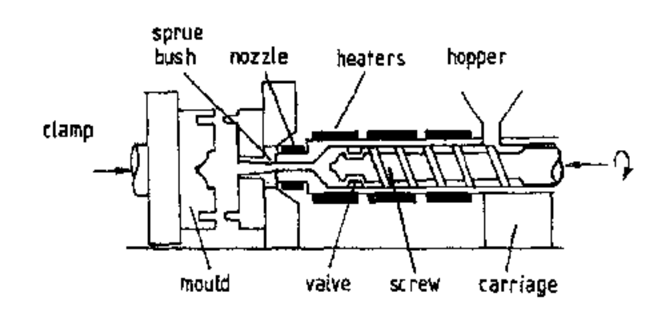


图 8-3 往复螺旋式注射成型机示意图

从模具的型腔被浆料充满的位置——注射刚开始起，注射成型的主要工序如下：

a)螺旋输送器的螺杆转动，向前输送浆料，而本身则因克服可塑性物料的反作用而反回。注射口被型腔中的物料或弹簧制动阀关闭。由于单靠螺杆无法给予可靠的输泥作用，故物料的向前运动需借助于它与料筒的筒壁间的粘着力。物料在螺旋输送器的螺旋槽内的转动确保了它们能在料筒内被均匀地加热。

b)当顶紧装置开启时，支架上的载荷被卸除，以防止固定的半模出现变形。

c)顶紧装置松开，部分物料随之喷射出去。

d)顶紧装置闭合，支架向前移动，加载，以确保喷嘴与注射口衬套之间的密封。

e)螺杆无转动地向前移动，以可控制的速度将物料从料筒中到型腔中。料筒中的物料量总是调节到多于注射料的量，以使物料在注射口处于熔融状态的较长时间内发生收缩时能有效地充满型腔。

f)经过足够长的时间的固化和冷却后，又回复到步聚 a)。

• p. 274 •

8.2 粉末特性

8.2.1 团聚作用

现在已经很好地认识到，烧结工艺要求粉末的颗粒微细、分布范围窄，因与细化的粉末具有很高的过剩表面自由能而有利于烧结，又由于扩散距离的减小而使得粉末的烧结和传质能力提高。此外，均匀的颗粒尺寸使得晶粒生长的驱动力减小。然而，由于粉末制备方面的限制，制得的粉末性能往往满足不了烧结工艺的要求。

由于 London 耗散力(dispersion forces)的作用，微细的陶瓷粉末容易发生团聚。粒径等于 d_0 的颗粒之间的这一作用力可由下式求出：

$$F = \frac{A\,d_0}{24a_0^2} \tag{8-1}$$

式中，a_0 为颗粒间距。当两个颗粒相互接触在一起时，a_0 约等于两倍晶格距离。A 为

Hamaker 常数。对分散于不同介质的各种陶瓷颗粒而言，A 值可以进行计算。不过，A 值一般接近于 10^{-19}J(Israelachvili，1991b)，此作用力是导致细颗粒粉末流动性差、趋于团聚和浮在悬浮液中的原因(Song and Evans，1994)。Rumpf(1992)用下式来表达填充分数为 V 的颗粒聚集体的拉伸强度：

$$\sigma = \frac{1.1VA}{24(1-V)a_0^2 d_0} \tag{8-2}$$

因此，对于上面讨论的情况而言，若颗粒的填充分数为 0.36 时，则 100nm 及 1μm 颗粒的聚集强度分别为 0.6MPa 及 0.06MPa。

Kendall(1988)也给出了颗粒聚集强度的如下表达式：

$$\sigma = 15.6V^4\Gamma_c^{5/6}\Gamma^{1/6}(d_0c)^{-1/2} \tag{8-3}$$

上式表明，聚集强度在很大程度上取决于颗粒的填充分数，不仅如此，它还与聚集体内的临界裂纹尺寸 c 有关。

虽然混合工艺应将粉末的聚集状态破坏，但重点应放在粉末制造者控制其聚集强度上。例如，油漆或印刷油墨生产厂家就能容易地制备出最大粒径为 0.2μm 的细分散粉末(Kendall，1988；Zhang 等，1989b)。

由于不同的烧结性，或者由于聚集体接触处存在着高的晶粒配位数的孔隙及获得的稳定性(Lange，1984)，可以认为残余的聚集体决定着烧后陶瓷坯体的缺陷尺寸。因此，由残余聚集体的尺寸能近似地予知临界裂纹尺寸。从脆性破坏的统计规律可以得出，粉末中聚集体强度的不均匀性将影响着陶瓷制品强度的不均匀性，即使粉末中只含有少量的聚集体也会对制品强度的均匀性产生影响。

8.2.2 比表面积

• p. 275 •

陶瓷的制造工艺应能适用各种各样的粉末，但使用体积比表面积为(1—2)×10^8m^{-1}范围的超细粉末进行注射成型时，则暴露出了明显的问题，往往发现最大载荷减小。在陶瓷颗粒填充的聚合物或石蜡中，由于吸附作用而使无机物的表面控制着有机分子外形及活动性(Stromberg，1967)。图 8-4 所示系无机物表面吸附聚合物后的简单结构。可以看出，有机高分子以弯曲或毛刺状从无机物表面上伸展出来，仅一小部分处于吸附状态(Patat 等，1966)。也就是说，只有部分吸附位置被利用(Taylor 和 Rutzer，1958)。这就意味着吸附层的厚度远远超过了平面单分子层的厚度。对聚合物吸附作用的研究通常是从溶液中进行的，但可以相信熔体中也会有类似的吸附情况(Israelachvili，1991a)。

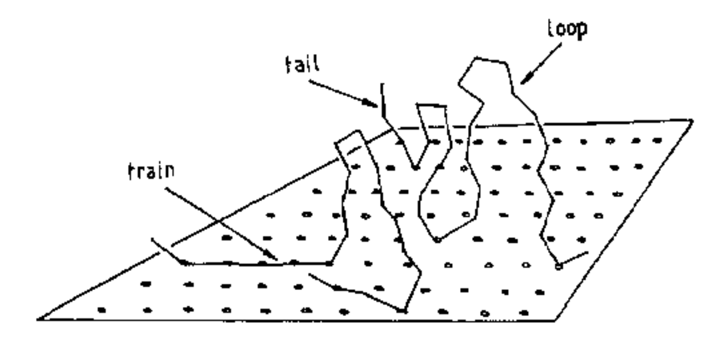


图 8-4 晶格上呈现出针状、弯曲状及链状吸附的聚合物分子的示意结构

这种吸附层在陶瓷制造中既有好的作用，也有不利的影响。其主要益处是，吸附层中颗粒间的相互排斥导致出现称之为弹性稳定的分散稳定性。在压缩性重叠时，曲弯状及针状有机物结构自由度的减小导致焓的降低，从而增大了自由能。结果，颗粒间的斥力增大(Gregory，1978)。如石蜡之类低分子量聚合物中，使用双亲分子便能获得浆料的整体稳定性(Schofield，1970)。

对吸附现象进行的大量研究表明，聚合物吸附层的厚度相当于分子首尾相接距离的平均值(Stromberg 等，1965；Priel 和 Silberberg，1978)。假如熔融物的情况也如此，则100nm 颗粒的直径大致相当于吸附层的厚度。对于塑性成型而言，聚合物的分子量选择应根据陶瓷颗粒的尺寸范围加以适当地考虑(Evans，1990)。最新的研究表明，通过适当的分散之后有可能对平均粒径为 70nm、体积含量大于 60%的超细 ZrO_2 粉末-石蜡混合物进行注射成型(Song 和 Evans，1995)。

聚合物分子链首尾相接的距离 h 可根据无规线团的线度进行计算(Tanford，1967)

$$h \approx 3l\sqrt{n} \tag{8-4}$$

式中，n 为键数，l 为键长。键数取决于聚合度，且每一单体的键数为 1。于是，$h \propto \sqrt{M}$。

也许细粉末的最不利的影响反映在粘结剂的脱除过程中，这可以从粗颗粒氧化铝($s = 1.2\times10^6\text{m}^{-1}$)和细颗粒氧化铝粉末($s = 37\times10^6\text{m}^{-1}$)的对比中看得出来(Evans 和 Edirisinghe，1991)：用粗颗粒氧化铝粉末制得的圆柱体能成功地进行热解脱脂的最大直径可达 25mm，而细颗粒氧化铝粉末制得的圆柱体能热解脱脂的直径只有 8mm。

吸附作用预计可以减慢熔体中聚合物的热解产物及孔隙结构中流体流动时的传质速率。因此，在扩散条件下陶瓷的有效体积分数应规定为

• p. 276 •

$$V_e = V(1 + ksh) \tag{8-5}$$

式中，k 为常数，系表示扩散系数实质上为 0 时的吸附层数。对于聚丙烯中细颗粒氧化铝($3.7\times10^7\text{m}^{-1}$)为 61Vol%这一情况而言，其有效体积分数 V 为 81Vol%，此时的 $k=0.5$ (Evans 和 Edirisinghe，1991)。

高比表面积粉末的另一缺点是可能含有相当多的吸附水，每一水分子的吸附面积可由下式(Gregg 和 Sing，1982)求得

$$a_m = f\left(\frac{M}{Q_L N}\right)^{2/3} \tag{8-6}$$

式中，N 为阿伏伽德罗常量，f 为形状系数(1.019)，M 为分子量。对于水而言，$a_m = 10.6\times10^{-20}\text{m}^2$ 分子$^{-1}$。于是，吸附在粉末上水的重量百分数为

$$A = \frac{nNs}{a_m N_Q} \tag{8-7}$$

式中，s 为体积比表面积，Q 为粉末的密度，n 为单分子层数。因此，35m²/g 粉末可吸附的单分子层水量为 1wt%。热解过程中这么多的水大概要在 100—200℃的温度范围内排出，而此时坯体中的所有孔隙都已堵塞。因此，它们必须通过有机载体扩散出去，其传输通道部分取决于有机载体的极性。

粉末的表面积也对经由无机物表面的有机载体的降解效果有影响，它将影响着有机载体热解时的分解速度和反应方式。众所周知，过渡金属离子对聚合物的降解有影响

(Hansen,1970)。但 Masia 等人发现,惰性的陶瓷氧化物粉末无论是氧化,还是非氧化性气氛都对聚乙烯醇缩丁醛的分解起强烈的催化作用。

8.2.3 颗粒尺寸

对一定的颗粒尺寸分布而言,粉末的颗粒尺寸对以分散相体积分数表述的相对粘度方程没有影响(Edirisinghe 和 Evans,1986)。然而、若干悬浮液粘度的研究表明,粉末的颗粒尺寸对分散占位的粘度有影响(Sherman,1970;Parkinson 等,1970;Sweeney 和 Geckler,1954),这可用吸附层占有的体积进行解释。Landel 等(1965)发现,对于大量的粉末而言,它们的 log η/η_0-V/V_{max}关系曲线的一致性暗示出颗粒尺寸主要影响的是 V_{max},这与因陶瓷粉末有效体积分数的增大而使其吸附作用增加是一致的。German(1990)依据表面积增大引起颗粒间的摩擦作用增加的原理对此进行了解释。Nogueira 等(1992)宁愿使用颗粒尺寸小于 1μm 的、近似球形、比表面积为 12×10^6m^{-1}的粉末进行注射成型。

8.2.4 颗粒尺寸分布

· p. 277 ·

众所周知,充分混合的、粒径多重分布的粉末比单一分布的粉末有更好的填充性(Westman 和 Hugill,1930;Lewis 和 Goldman,1966),类似的现象也出现在液体的颗粒填充中。因此当粘度相同时,若颗粒尺寸为多重分布,则可有较高的陶瓷体积分数(Farris,1968;Lee,1969)。不幸的是,晶体材料中的晶粒长大与烧结不可避免地同时进行,因而使用多重分布的陶瓷粉末能提高晶粒生长的驱动力。所以,材料的高强度、亚稳定相的存在或铁电性获得的关键是使用细的陶瓷粉末。因此获得有效多级填充的尝试是一应该谨慎对待的问题。

8.2.5 颗粒形状的异向性

流体进入即使是最简单的试棒型腔内的流动形态也是复杂的。由于流型对载体传送的任意各向异性颗粒的最终取向有影响,故颗粒在整个型腔中的取向也是非均匀的。这一影响的后果只可能在烧结阶段显示出来——不均匀的收缩与变形。含有大量等轴粒子的粉末可供制备用纤维、晶须或板片状晶粒增强的金属或陶瓷材料使用,但用于注射成型时却有很大的困难。

正如第二相增强可以提高材料的强度或韧性一样(Wei 和 Becker,1986;Lange,1973),人们也试图用注射成型技术来制备金属基(Pinwill 等,1992)及陶瓷基(Kandori 等,1987;Neil 和 Noris,1988)复合材料。

用注射成型法制备的试棒及 SiC 晶须增强的蜗轮机叶片出现的显著变形说明采用传统的成型方法是困难的(Neil 和 Noris,1988)。

使用膨胀仪可以测定 SiC-Si_3N_4 复合材料烧结过程中发生的不均匀收缩。测定时发现,烧结早期便开始了不均匀的收缩,并产生变形(Stedman 等,1993)。垂直于板片状粒子平面方向上的烧结速率最高,而平行于粒子平面方向的烧成收缩则受到了限制。

短纤维增强的聚合物(Allan 和 Bevis,1987)和金属基复合材料(Pinwill 等,1992)成型中的纤维取向已能进行相当程度的控制。冷却过程中型腔内强制性的对流振动流动的作

用使得多注射口(multi-gated)成型模腔中的成型体在固化过程中引起剪切诱导(Shear-induced)取向(图 8-5),全线性排列引起的不均匀收缩更难控制。

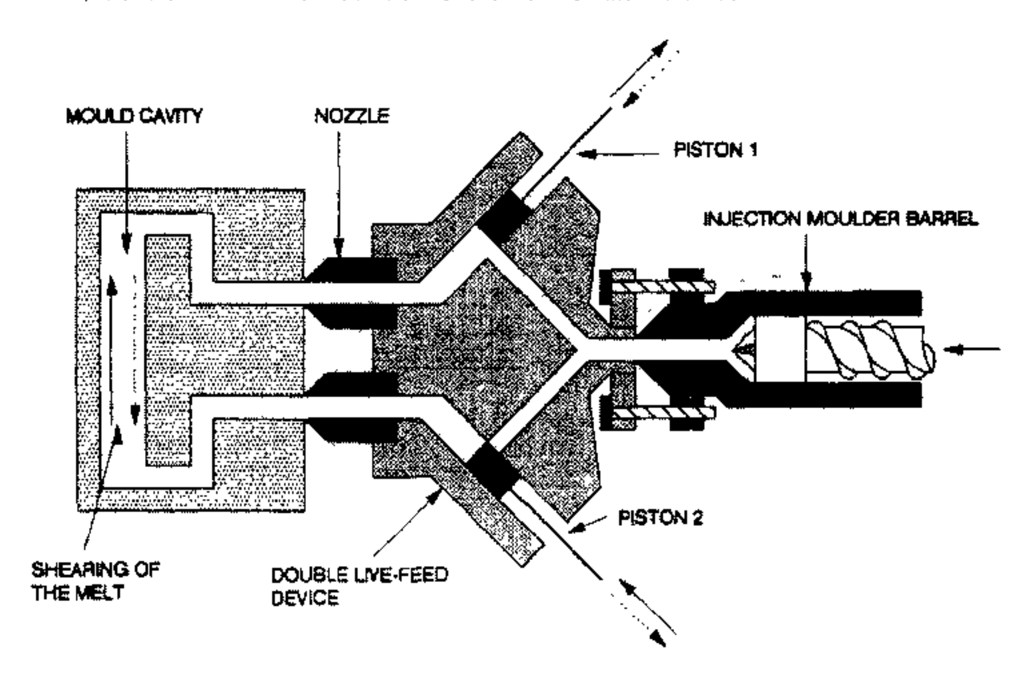


图 8-5 控制纤维在模腔中取向的双注射口多供料装置简图

8.3 混合操作

通常,混合操作分为两种类型:分散型混合与分布型混合。前者使颗粒分散及团聚体因被浸蚀或逐渐断裂而引起破坏,这一过程的进行与其所受到的高剪切应力的作用有关(Edirisinghe 和 Evans,1986);分布型混合系通过强制对流的方式来使颗粒进行空间重排。

一般认为,粉末在液体中的分散经历了三个阶段(Bell 和 Crowl,1973):润湿是固液界面取代固气界面,它对聚集体的强度有影响;机械破碎涉及颗粒结合处的断开,直至得到所需的分散度;稳定是指达到了反絮凝的条件。在聚合物的熔融体中,润湿是否先于分散仍然是个问题。介质浸入聚集体所需的时间可能超过了混合时间。检测发现聚集体中大多不含有聚合物,这对真实体积分数的计算有重要影响(Song 和 Evans,1993a)。

· p. 278 ·

现在认为陶瓷注射成型用浆料的混合应优先选用高剪切力混料机。该设备有三种主要形式,即双辊混料机、双螺旋挤压机及多变的双轴叶轮混料机(图 8-6),而每一种混料机上又装有两个主要的转动部件。在许多很好的综述中都对混料机及其操作作了充分的介绍(Tadmor 和 Gogos, 1979;Weidenbaum,1958;Irving 和 Saxton,1967;Middleman,1977)。

通常认为,流体的几何形状和渗流路径有碍物料的剪切速率计算,但对于双轴混料机而言却并非如此。例如,对图 8-6(A)所示的这种简单形状的混料机而言,两辊间隙处的流体的最大剪切速率可按下式进行计算(Cogswell,1995):

$$\dot{\gamma}_{max}=\dot{\gamma}_1+\frac{v_2-v_1}{2H_0} \quad (8\text{-}8)$$

式中

$$\dot{\gamma}_1=\frac{3\bar{v}}{H}\cdot\frac{1}{4(1+\lambda^2)} \text{或} \dot{\gamma}_1=\frac{3\bar{v}\lambda^2}{H_0}$$

无论那个 γ 都是较大的，且 $\lambda^2=\beta-1$，此 β 为模型的膨胀率。参数 $\bar{v}$ 为平均表面速度。这就意味着，当用滑规测定 H_0、用测速仪测出表面速度之后，间隙处物料的剪切速率便可求出来，再根据粘度与温度及剪切速率之间的函数关系便可得到物料所受到的剪切应力。这一工作对许多粉末都做过，且由此引起的分散作用也已进行过估计(Song 和 Evans，1993a)。通常，混料机对物料施加的剪切应力应比聚集体的结合强度高 5—10 倍，此问题可用 Kendall 的聚集体强度的断裂力学理论进行解释(Kendall，1988)。应力水平增高时，分散要求逐步地破裂。即使处于最低的应力状态下，最大缺陷处最先出现的断裂也会进行扩展。

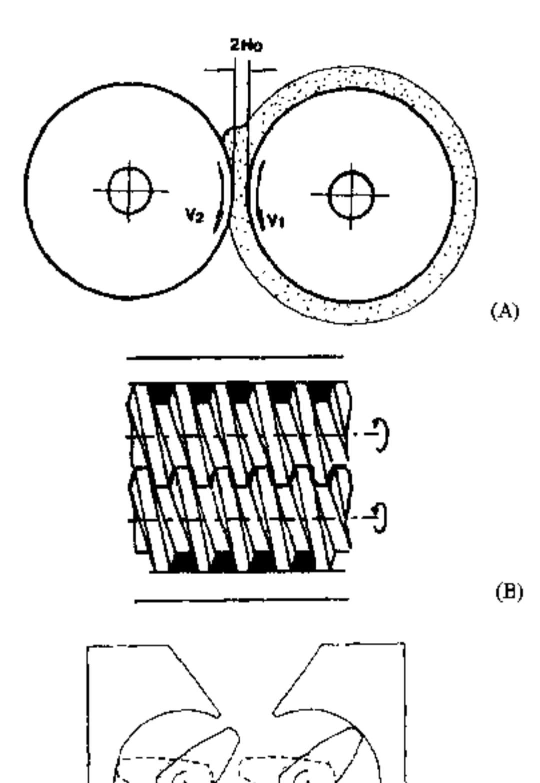


图 8-6　双辊混料机(A)、双轴螺旋挤出机(B)及多变叶轮混合机(C)的示意图

剪切流动下的分散被认为是浸蚀，而不是破裂过程。但对碳黑团聚体的观察表明，浸蚀为缓慢进行过程，直至达到某剪切应力之前，团聚体的尺寸仍不会有较大的改变(Rwei 等，1990)。

· p. 279 ·

8.4　分散体的鉴定技术

注射成型包括许多工序，陶瓷坯体的机械强度不高并不能揭示出缺陷产生于哪道工序。若能在混合阶段对分散体系进行系统的和更好的定量评估则比较理想，但对于微细的粉体而言却是非常困难的。幸运的是，陶瓷分散能从涂料、聚合物及油墨工业对无机固体粉末在有机介质中的分散所进行的研究工作中取得经验。

在上述工业生产中，人们都用光学和电子显微镜对分散体系进行鉴定，但是这一鉴定需要进行麻烦的制样。试图用热解或萃取的方法除去有机相是有问题的(Ess 等，1984)，据称等离子浸蚀法在氧化条件下能够除去表面上的连续相，因而非常适合于涂膜的制样(Prosser，1985)。显微镜的切片技术或低温显微切片技术已成功地用于制备 2—5μm 的橡胶透光薄片(Leigh-Dugmore，1956)及低填充度的(<35vol. %)聚合物薄片，但它们在制备陶瓷薄片时却因遇到的填料而使其应用受到了限制。抛光切片的反光显微镜也已成功地用于观察团聚体(Ess 等，1984)。

光学显微镜能满意地用于鉴定粒度在 0.5μm 或 1μm 以上的分散体系(Vondracek 和

Vys,1975),且对聚合物填料的分析已形成了标准的分析方法(ASTM,1975)。实际应用方面,Hess(1991)已经作了广泛的论述。以表面凸起或凹凸不平作为反光镜折射中心的暗场技术已在橡胶(Ebell 和 Hemsley,1981)和聚合物(Ogbobe 和 Hemsley,1989)填料的研究中得到了发展,而且这一分析技术已实现了自动化。对于超细粒子粉末,现已使用扫描电镜(Shimizu 等,1986;Lerich 和 Deletter,1986)及透射电镜进行研究(Hess 等,1969 年;Ribeiro 等,1981)。

• p. 280 •

使用定量显微镜技术或其它图象技术(Hess 和 Garrt,1971;Suetsuga,1990)的各种方法可对分散体系进行定量分析(Shimizu 等,1986;Leriche 和 Deletter,1986)。由于低粉末体积百分含量的混合料常呈现出低的剪切应力,故可在混合设备中对注射成型的陶瓷混合料进行稀释而不影响团聚体的尺寸分布,因而便可简化显微镜的观察,并为其他分析技术的应用提供了可能。(Song 和 Evans,1993a)以体积含量为 10%的 ZrO_2(<100nm)和 TiO_2 粉末(<250nm)浆料断裂面的聚场背反射电子图像(Collecting the backscatlerd electron image)来评估这两种颜料粒子的反团聚作用。

Suetsugu 等,(1990)用激光散射法来研究粒径小于 70nm、体积含量为 5%—30%的粒子,而 Rutherford 及 Simpson(1985)用红叶辐射的背散射法来研究深膜中颜料的团聚现象。此外,小角度的 X 射线衍射技术也用于粒径约 500nm(Wilson,1990)的颗粒在聚合物中的分散现象,而中子散射技术已专用于陶瓷载体上的催化剂粒子大小的测定(Baston 等,1981)。

悬浮体的分散状态也对其流变性有影响,特别是在振动模腔内进行测量时更如此。在有填料的聚合物中,当颗粒呈细分散状态时,其动力系数和粘滞系数均减小(Payne,1965;Bohlin,1990),但毛细粘度测定对此变化不敏感(Bohlin,1990)。此外,对注射成型用的浆料也做过类似的观察(Dow 等,1988)。

分散体系测定的其它方法还有在电解质中连续相溶解后的 Coulter 计算法(James,1968)及用目力观察投影显微镜图象放大后的显微射线照片的方法(Waterfield 和 Peacock,1973)。此外,尚可使用表面粗糙度测定仪(Vegvari 等,1978)测定填料表面粗糙度作为分散体系指标的方法。

8.5 注射成型用浆料的流动性

与其它可塑性成型法不同,注射成型用浆料在混合过程的陶瓷颗粒是分散存在的,且成型后的颗粒仍然是分散的。图 8-2 示出了有机载体的空余体积百分数($V_{max}-V$),因此空余体积浆料便没有流动性,需在成型后才被除去,它对坯体的质量及传热、缺陷的产生都有很大的影响。

浆料的相对粘度的表达式很多,如 $\eta_r=\eta/\eta_0$ 表示它为陶瓷体积分数 V 的函数。可从两方面进行研究:其一是重点研究低体积含量的浆料的相对粘度,此时有如下的 Einstein 公式(Einstein,1956):

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5V \tag{8-9}$$

上式还可有附加项(Vand,1948),如

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5V + 7.349V^2 \tag{8-10}$$

其二，将研究重点放在浆料浓度变化范围较浓的部分。因此，应研究的是 V_{max}（见图 8-2），此 V_{max} 表示浆料中陶瓷颗粒所占的最大体积含量。此时，浆料粘度趋于无限大。对这一情况，许多研究者都提出了自己的表达式，如：

• p. 281 •

Eiler(1941)公式：

$$\eta/\eta_0 = \left(1 + \frac{1.25V \cdot V_{max}}{V_{max} - V}\right)^2 \tag{8-11}$$

Mooney(1951)公式：

$$\eta/\eta_0 = \exp\left(\frac{2.5V \cdot V_{max}}{V_{max} - V}\right) \tag{8-12}$$

Kitano 等人改进了 Maron 及 Pierce(1956)表达式的下式：

$$\eta/\eta_0 = \left(\frac{V_{max}}{V_{max} - V}\right)^2 \tag{8-13}$$

以及 Chong，Christiansen 和 Baer(1971)表达式：

$$\eta/\eta_0 = \left(\frac{V_{max} - 0.25V}{V_{max} - V}\right)^2 \tag{8-14}$$

后一公式非常适合于计算精细 ZrO_2(Hunt 等，1988a)，Al_2O_3(Wright 等，1990b)、Si_3N_4 及 SiC 增强 Si_3N_4(Stedman 等，1990a)粉末的陶瓷注射成型用浆料的表观粘度。在复合材料中，Chong 的表达式适于未增强的 Si_3N_4 陶瓷浆料及含有 0%—30%的 SiC 晶须的陶瓷浆料(图 8-7)。由此可以推测，V_{max} 为晶须加入量的函数(图 8-8)，此亦意味着在 0—V_{max} 及 0%—30%增强组份的整个组成范围都反映在图上了。因此，V_{max} 为晶须体积分数的函数。可以推测，当晶须的体积分数为 1 时，$V_{max}=0.35$，这与 Milewski(1986)的估计是一致的。

有些粉末不完全适合 Chong 计算公式，由实验数据得出的 V_{max} 是一可变量，由它确

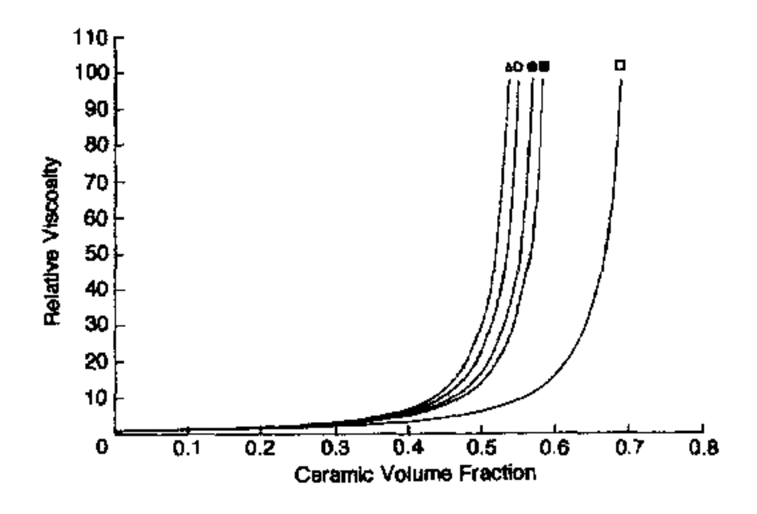


图 8-7 由 Chong 公式得到的晶须含量为 0%—30%的浆料的粘度-体积含量关系曲线
V_{max}=(□)0.750；(■)0.635；(●)0.620；(○)0.600；(△)0.584(Stedman 等，1990a)

定(8-14)公式呈一渐近线。常数 C 对曲率有影响,当用变量 C 代替 0.25 时可以得到

$$\eta_r=\eta/\eta_0=\left(\frac{V_{max}-CV}{V_{max}-V}\right)^2 \tag{8-15}$$

• p. 282 •

Zhang 和 Evans(1989)将上式改写为

$$\frac{1}{\sqrt{\eta_r-1}}=\frac{V_m}{1-C}\frac{1}{C}-\frac{1}{1-C} \tag{8-16}$$

这是一条斜率为$\frac{V_m}{(1-C)}$及截距为(1/(1$-C$))的直线,因而能较好地表征有机载体,只需测定出两种不同体积分数的浆料的粘度便是以对整个组成范围的浆料进行表征。将 C 和 V_{max}视为经验常数,运用式(8-16)及最少的实验次数便能广泛地作为推断浆料粘度方法。类似的做法也可在其他公式上应用(Edirisinghe 等,1992a; Wildemuth 和 Williams,1984)。

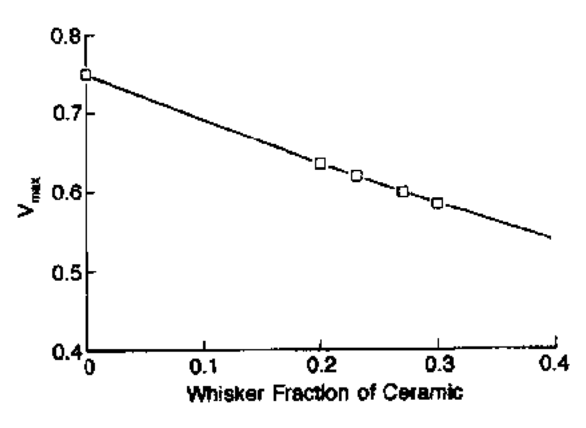


图 8-8 根据 Chong 的表达式绘制的 V_{max}-晶须含量的关系曲线(Stedman 等,1990a)

由于接近 V_{max}的浆料无法做到不含空气,因而这一体积含量也就难以直接测定,且其物理意义也难以理解。因此,人们主张以剪切应力常数而不是以剪切速度常数来计算相对粘度(Kitano 等,1981),这将使得 V_{max}出现微小的体积差(Zhang 和 Evans,1989)。因此,低剪切应力情况下,V_{max}本身也与剪切应力有关(Wildemuth 和 Williams,1984),这一现象与浆料所受的应力有关。

对于粉末而言,常数 V_{max}和 C 变化不大。可是不同批次的同种粉末则往往有微小的变化。若 V_{max}能从颗粒尺寸分布、形状系数或体积比表面积这些独立的粉末特性进行推算,那将是很理想的。填充系数已有许多人进行过计算(Bierwagen 和 Saunders,1974),但应用它来推算粘度时体积需有 1%的精度。

因陶瓷粉末体积百分数的误差引起的相对粘度误差可按下式计算:

$$\frac{d\eta_r}{dV}=\frac{1.5V_{max}(V_{max}-0.25V)}{(V_{max}-V)^3} \tag{8-17}$$

因此,当 $V_{max}=0.75$ 及 $V=0.6$ 时,陶瓷粉末体积 1%的变化会使 η_r 变化 2%,即由 16%增至 18%。若浆料太稠,将会堵塞注射成型机。根据作者用液压千斤顶解决螺旋卡住的经验,建议专业人员用粘度测量装置将全部浆料筛选一次。

测量陶瓷浆料流动性的方法有多种,但每一方法都有其优点和不足。毛细管流变仪是一种测量表观粘度的快速仪器,它是根据 $\eta_A=f(\dot{\gamma},T,V)$而设计的。剪切速率关系曲线可用 $\eta=K\dot{\gamma}^{n-1}$的数学式表述,式中的 n 为流动特性指数,可用于描述流体的类型,如牛顿型流体的 $n=1$,假塑性流体的 $n<1$,胀流型流体的 $n>1$。对陶瓷注射成型而言,在仪器及型腔内试验的剪切速率范围内,其浆料应属于假塑性流动型。在低分子量液体中的粗颗粒有时需在高剪切速率条件经历一个膨胀转变过程(Lssitt 和 James,1986),以形成三维粒子网络,这种三维粒子网络有时能将载体分隔开来。Barnes(1989)对剪切应力增稠过程有过

很好的评述。

· p. 283 ·

使人们感兴趣的剪切速率约为 100—1000s^{-1}，此时对应的 n 通常为常数。因此，η 的对数曲线为直线。低剪切速率条件下，未加填料的聚合物超于呈现出近似牛顿型的流动特性，而有填充料的体系则受其屈服应力的影响。浆料流动特性的一般指标是：低剪切速率端（100s^{-1}），粘度应不超过 1000Pa·s（Mutsuddy，1983），这一原则已成功地用于指导浆料组成设计（Mutsuddy，1983a；Edirisinghe 和 Evans，1987a）。但是也不能看得太绝对，有时粘度达 1500Pa·s，甚至偶尔更高的浆料也可进行注射成型。浆料是否会堵塞注射成型机将取决于多种因素的组合，而在这些因素中流动性是重要的，但不是唯一的。

在选择适当的毛细管流变仪测定浆料的流动性时，其主要问题也许是高浓度的浆料在毛细管内不会形成抛物线型的速度分布。因此，管壁上的下述剪切速率及剪切应力表达式不是严格有效的（Cogswell，1981a）：

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3} \text{ 及 } \tau = \frac{\Delta P r}{2L} \qquad (8\text{-}18)$$

很可能的情况是，管壁将出现很陡的速度分布，而中心区则呈现出较平缓的速度分布形状。这种流体的速度分布形状是假塑性物料所固有的，经 Rabinowitsh 修正（Cogswell，1981b），管壁的剪切速率为

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \frac{4\dot{Q}}{\pi r^3} \qquad (8\text{-}19)$$

然而，对于模壁"泥浆"的流动而言，上式是不正确的。因此可用固定 L/r、但 r 不同模型得到的同一压力梯度进行计算，于是模壁的表观剪切速率为

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_t + \frac{4V}{r} \qquad (8\text{-}20)$$

式中，$\dot{\gamma}_t$ 为模壁的真剪切速率，而为根据 $r \sim 1/r$ 曲线斜率得到的泥浆速度（Cogswell，1981b）。剪切速率高于 1000s^{-1}的陶瓷浆料组成中，管壁的泥浆可按流量的 50%进行计算（Tsao 和 Danforth，1993）。

有证据表明，在粗颗粒存在的条件下，毛细管内的流动呈放射状分散。这样，管壁附近的流体将在分散相中耗尽（Gauthier 等，1971；Kubat 和 Szalanczi，1974）。使用毛细管流变仪的一条理由是，它能模拟设备及模型内的流动状态。

螺线型流动模型也适用于陶瓷的注射成型（Willerment 等，1978；Mangels，1978），熔融体固化前沿螺旋通道流动的距离可作为其流动性的度量。事实上，影响熔体流动性的因素是复杂的，它与流体的温度、热扩散及注射温度有关。此外，Skinner 和 Taylor（1960）已经找到了未加填料的聚苯乙烯的螺旋形流动长度与毛细管流体粘度数值之间的依从关系。他们的看法是，单用毛细管流体粘度的测量值就能很好地度量浆料的成型性能。螺旋形流动试验的一个不利之处是，浆料对设备的适用性仅仅是在事后才发现的。

由于注射成型过程熔体必须流入一连续冷却的通道，因此随温度而改变的粘度也就控制了模型内浆料的填充状态（Weir，1963）。从发现大截面上出现的缺陷，可清楚地证明希望粘度对温度的敏感性小些（Hunt 等，1991c）。在型腔被充满的最后阶段，应使物料的各向收缩基本一致，以减弱液体沿固化的浇注口中心流动。型腔内压力的下降是由于满足下述不等式的需要引起的：

• p. 284 •

$$\left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{收缩}} > \left(\frac{dV}{dt}\right)_{\text{流动}}$$

Hunt(1991)的研究表明，可使用无定形的聚合物做有机载体。在 T_g 以上的温度范围内，粘度随温度的升高而急剧下降，根据 T_g 计算得出的固化时间将因型腔内压力的降低而大大缩短。相反，对经 T_g 以上温度很好处理过的半晶态聚合物而言，粘度受温度的影响较小。固化将出现明显的不均匀性，使得计算的注射口固化时间刚好与型腔内压力完全下降的时间相差不大(Zhang 和 Evans，1993a)，事实上他们也认为半晶质聚合物值得优先考虑。半晶质聚合物晶化时将出现比体积明显减小的现象，从而导致收缩率的提高。

粘度-温度间依从关系的表达式有多种(Brydson，1981)，著名的 Arrhenius 关系式如下：

$$\eta = Ae^{E/RT} \tag{8-21}$$

对于聚合物，$\log\eta - 1/T$ 曲线斜率为正值，且 60K 内有直线。理论上，该曲线应从剪切速率为 0 开始绘制。但对于陶瓷浆料而言，该曲线却从剪切速率为 $100s^{-1}$处开始绘制(Edirisinghe 和 Evans，1987a)。常数 E 常称为粘滞流动活化能，但需小心地按其实验分析结果加以运用(Hildebrand，1977)。

另一可供选用的公式(Brydson，1981)为

$$\eta = ae^{bT} \tag{8-22}$$

式中，a 为粘度常数，b 系以 K^{-1}为单位的另一常数。$\ln\eta$-T 关系曲线斜率为负值，但同样限定在线性部分使用。因此，低的粘滞流动活化能或低的 $d(\ln\eta)/dT$ 值对小截面的坯件或大截面坯件的最后阶段的填充而言，都是人们所期望的。

聚合物熔融体的粘度也可用 Williams-Landel-Ferry 公式(Ferry，1970)中的玻璃熔融温度与转变温度差($T - T_g$)的函数式表述，这是根据空余体积理论得到的，且一般表达式为

$$\log_{10}\frac{\eta}{\eta_g} = \frac{c_1(T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)} \tag{8-23}$$

对方程(8-23)微分得到的 $d(\log_{10}\eta)/dT$ 曲线的斜率为负值，此值与($T - T_g$)成反比关系(Brrdson，1981)。因此，根据上述讨论，经 T_g 以上温度很好处理过的聚合物与温度之间的依从关系较弱。

c_1，c_2 两常数为聚合物的特征参数，且为 Ferry(1970)例举过。T_g 与这两个常数将再次出现在本章的 8.8.4 中。根据空余体积理论，在除去有机结合剂的过程中它们将控制着聚合物降解扩散系数。

第三种类型的实验装置是动力锥(dynamic cone)及装有能控制频率和振幅的振动装置的平板粘度计(plate viscometer)。业已证明，此种仪器已经克服了模型表面的毛细管流动问题(Mutsuddy，1983b)。对于未填充的聚合物，在剪切速率为 $10^{-2}s^{-1}$—$10s^{-1}$范围内，实验测得的角频率与毛细管流变仪的剪切速度是一致的(Cok 和 Merz，1958)。

• p. 285 •

粉末临界体积浓度(CPVC)为其流动性的评价提供了又一种不同的方法，与亚麻油混合配制出的不开裂塑性体所需粉末的体积分数可作为浆料流动性近似估计值(ANSI

ASTM,1974)。更好的方法是用转矩流变仪测定粉末在逐渐加入油或羧酸过程中的最大转矩(Markoff 等,1984),最大转矩处测定的粉末体积含量称为粉末临界体积浓度,此值亦与混合过程中的温升有关(Pujari,1988,1989)。陶瓷浆料的最大密度出现在粉末极限浓度处,超过此体积含量的浆料会带有气体(Pujari,1989)。

8.6 浆料的物理性质

注射成型包括一系列的工艺过程。在这许多过程中,坯体内部缺陷可能不断增多,且它们只有在对最终产品进行检验时才被发现,可是它们最初出现在什么工序却难以确定。往往认为,结合剂的脱除是缺陷产生的主要源头。甚至有时某些迹象显示出,缺陷有可能出现于浆料在模腔内的固化过程中,在结合剂除去时还会进一步扩大(Thomas 和 Evans,1988)。为了更好地了解成型体的固化过程,必须知道浆料的热性质及机械性质,而且最好能事先估计出来,而无需从实验获得的大量数据去进行艰苦的筛选工作。也就是说,人们根据物理性质与陶瓷体积百分含量之间的依从关系便能从聚合物结合剂的组成推断出它们的性质。

为了模拟陶瓷成型体的固化过程和预知空隙(Hunt 等,1991b)、裂纹(Hunt 等,1991a)的产生及注射口的固化时间(Hunt 等,1991c),Hunt 研究出了获得固体热膨胀系数、状态方程、比热、热扩散性及液态体膨胀系数的方法(Hunt 等,1991a)。

假如基质的体积系数比填料的小,则混合物的比热可根据混合定律计算出来(Hunt 等,1991a;Christiansen,1979;Hale,1976;Taylor,1991)。在中等体积百分含量范围内,发现按照混合定律获得的混合物比热偏差高达 9%(Zhang 等,1989d)。采用 van Krevelen(1972)论文中的数据及方法可以根据组分分数来估算聚合物及其配料的比热(Zhang 等,1989d)。

Hunt 等(1991a)用 Hands 及 Horsfall(1972)改进的方法测定了某一温度范围内液态及固态陶瓷浆料的热扩散系数。此法系将两片材料夹在表面及中心都安装有热电偶的铜片之间,然后按照控制好的线性速度将它们加热,于是便可根据测量数据按下式得到任意温度下的陶瓷浆料的热扩散系数:

$$\alpha = \frac{l^2(T_1' + 5T_0')}{12(T_1 - T_0)} \tag{8-24}$$

式中,l 为每片材料的厚度,T_1 为两铜片表面的平均温度,T_0 为铜片中心的温度,它主要反映的是升温速度。

· p. 286 ·

Zhang 等(1989)用同样的方法测定了体积含量高达 62%的氧化铝浆料随陶瓷体积含量而变化的导热系数。已有许多关系式用以表示影响两相复合材料的质量、电学、磁学及导热性的因素,并且都被很好的评述过(Hale,1976;Barrer,1968;Mohram 和 Taylor,1991;Crane 等,1977)。在这许多表达式中,Maxwell(1982)提出的下式与图 8-9 所示曲线最吻合:

$$\lambda^* = \lambda_2 \frac{(1 + 2V_1)\lambda_1 + 2(1 - V_1)\lambda_2}{(1 - V_1)\lambda_1 + (2 + V_1)\lambda_2} \tag{8-25}$$

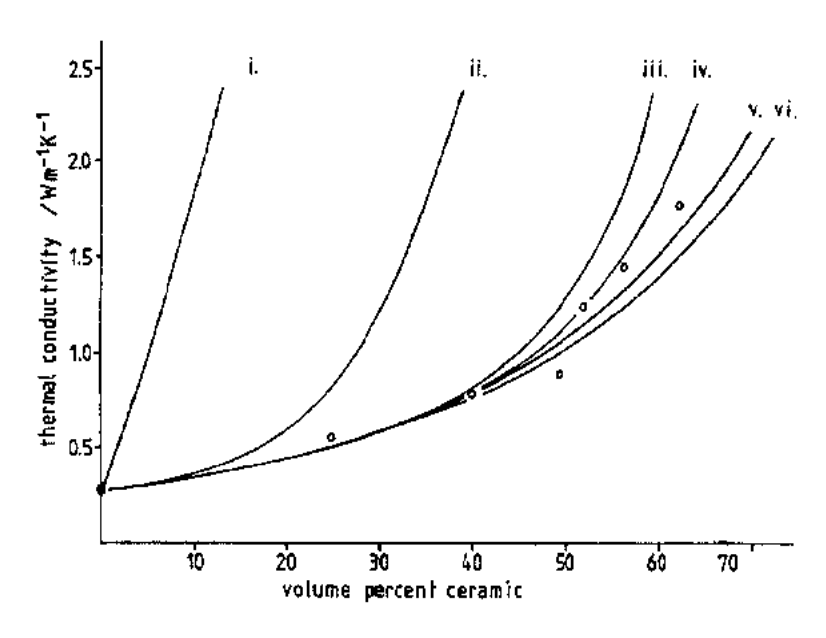


图 8-9 氧化铝-聚丙烯浆料的导热系数与陶瓷体积百分含量之间的关系

i. Hashin and shtrikman 曲线(上面的);

ii. Landauer 曲线;

iii. 及 iv. Nielsen 曲线;

v. 按公式(8-26)绘制的曲线;

vi. Maxwell 和 Hashin-Shtrikman 曲线(Zhang 等,1989a)

式中,V_1 为陶瓷的体积百分含量。可以看出,若 $\lambda^* \gg \lambda_2$,则导热系数几乎完全取决于连续相,于是可以得到

$$\lambda^* \approx \lambda_2 \frac{(1+2V_1)}{(1-V_1)} \tag{8-26}$$

有趣的是,上述简化了的近似计算结果与 Zhang 等人所得结果大致吻合。该简化式适合于大多数分散于连续的聚合物介质内的金属及陶瓷。

该法可用以直接测定固态及液态物质的热扩散系数,而导热系数则可据此按 $\lambda = \alpha QC$ 计算出来。这里 C 为比热。van Krevelen(1972b)还讨论过根据组分估算聚合物导热系数的方法。陶瓷浆料凝固态的线性热膨胀系数可用膨胀算测定,而体膨胀系数的测定则需采用水银浸入式热膨胀仪(Mercury immersion dilatometry),只有这样才能对其脱气-固态及液态样品进行测定(Hunt 等,1991a;Zhang 和 Evans,1990a;ASTM,1978)。

· p. 287 ·

采用膨胀仪测定高填充度的注射成型用聚合物的膨胀系数时需要特别注意,因为成型体中残余应力的增大或定向性的变弱可能影响到固态的热膨胀系数(Zhang 和 Evans,1990b,1992a)。整个成型体中由于不同部位的不均匀膨胀或收缩有时可能显示出负的热膨胀系数(Zhang 和 Evans,1992a),因此在开始记录真实热膨胀系数之前必须将成型体进行彻底的热处理。

Taylor(1991)和 Hale(1976)对化合物的热膨胀系数进行过评论,认为聚合物的热膨胀系数也可根据有相当准确性的组分贡献推导出来(van Krevelen,1972c)。

Hunt 等(1991a)借助聚合物体系用的 van der Waal 方程的 Spencer 和 Gilmore (1949,

1950)改进形式得到了如下陶瓷浆料状态方程：

$$(P+\pi)(V-\omega)=\frac{R}{M}T \tag{8-27}$$

式中，M 为重复单元(Repeat unit)分子量，π 及 ω 系由实验确定的常数，参数 ω 可用外推至 0 的热膨胀值代替，因为此时的 $V(0)=\omega$。正常 0 压下由 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}T$ 体膨胀曲线的斜率便可得到如下的 π 的计算式：

$$\pi=\frac{R}{M}\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_{P=0}^{-1} \tag{8-28}$$

于是，体膨胀系数为

$$\beta=\frac{1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta t}\right)_{P} \tag{8-29}$$

等温收缩系数的计算式为

$$x=\frac{1}{V}\left(\frac{\delta V}{\delta P}\right)_{T} \tag{8-30}$$

相对于连续的有机物相，陶瓷相可当做不可压缩相处理。于是，$V_1=f(T)$，$V_2=f(P,T)$，由此便得到了下式所表示的陶瓷的比体积：

$$V_1=V_{1(298)}[1+\beta(T-298)] \tag{8-31}$$

V_2 可由式(8-27)计算出来，于是浆料的比体积的计算式为

$$V^{*}=V_1X_2+V_2X_2 \tag{8-32}$$

例如，聚丙烯中 56Vol%氧化铝浆料的比体积如图 8-10 所示(Zhang 和 Evans，1990a)。

对成型体的应力形成进行分析时需要了解诸如泊松比、弹性模量、破坏应力及其与温度、陶瓷体积百分含量相关的之类机械性质，且已经获得了这类性质的某些综合研究成果(Hunt 等，1991a；Zhang 和 Evans，1991a)。

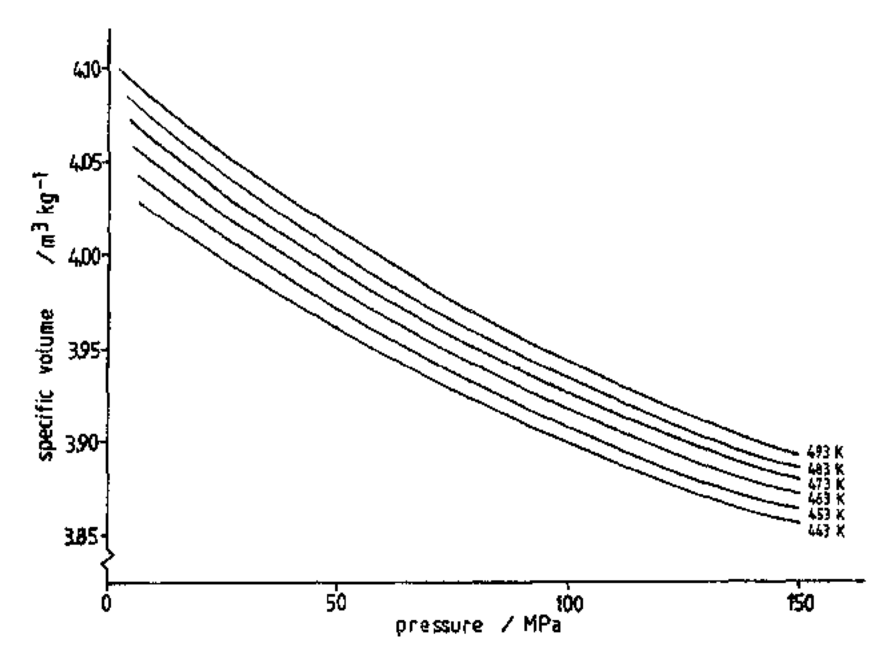


图 8-10 相当于注射成型温度范围内的 56Vol%氧化铝-聚丙烯液态浆料的 P-T-V 曲线

8.7 型腔中的固化

由于注射成型原出于铸造，故也就毫不奇怪地承袭了铸造工艺中存在的一些问题。Davies(1973)的有关论文中讨论了大尺寸金属铸件中收缩孔隙形成的原因。由于浇铸口过早的固化、与此相关的体积变化、以及高于固态的液态物质的膨胀系数，意味着处于封闭型腔内的液态物质固化时会形成孔隙。在铸造工艺中已有不少用于防止铸件形成收缩孔隙的技术(Francis 和 Pardoe，1970)，如用冷却的方法控制铸造时的温度梯度、将浇铸口隔热，甚至有时使用能与熔融金属发生化学反应的材料制作浇铸口(放热注射口)等。由于固化过程中会形成不平衡的残余应力，有时在铸件加工中可能出现严重的变形。因此，铸件往往需要进行热处理，以消除其中存在的残余应力。

• p. 288 •

多级楔形模的应用使得陶瓷成型体中的固化缺陷可作为模壁厚度的函数进行研究。聚丙烯基结合剂配制的 SiO_2 粉末浆料产生的收缩缺陷往往出现在型腔较厚的截面上(10—20mm)，这可能与有机载体总的晶化体收缩有关，但也与随温度而变的粘度有关(Edivisinghe 和 Evans，1987c)，此两参数最好小些。

浆料一旦注射到型腔中，只要注射口还允许浆料再注入，注射成型机便会继续加压，并将浆料传递到固化成型体上。该注射压力水平地作用于成型体的中心处，直至注射口封闭为止。Thomas 和 Evans(1988)指出，孔隙的形成与模型的截面积大小及施压压力有关(图 8-11)：当压力增大时，空隙率朝中心方向减小，随后消失。不过，当压力太高时会对成型体的应力分布有影响，导致出现裂纹。

Thomas 和 Evans(1988)指出，固化阶段也对除去结合剂后出现的缺陷形态有影响。一旦石蜡被除去，将成型体加热到软化点后刚好能检测出来的裂纹便开始扩大(图 8-11)。有时缺陷的产生与结合剂除去阶段有关，但也与固化过程相关。有这样一个例子(Kalayama，1986)：原已估计到注射成型厚截面的坯件会有问题，以致于不得不采用两种成型技术。这样，一个将等静压成型的内衬与注射成型的叶片圆环结合在一起的烧结 Si_3N_4 转子便制造成功了。

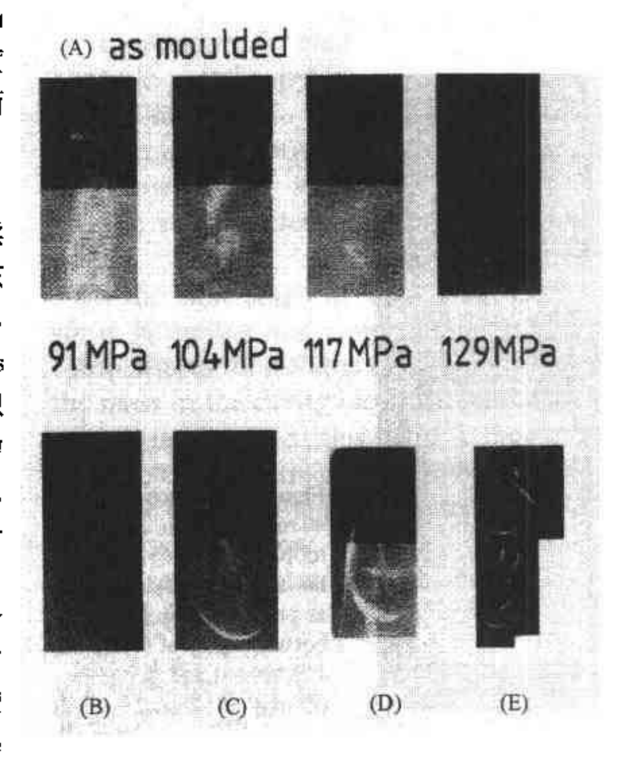


图 8-11　氧化铝-石蜡楔形梯级棒接触面的 X 射线照片

(A)不同成型压力下空隙随压力而变化的情况；
(B)预热至浆料软化点(80℃)时的高压成型体(注意近底处的裂纹)；
(C)结合剂除去后集中在注射口周围的裂纹；
(D)烧结后的试棒形状(平面图)；
(E)烧结后的试棒形状(立面图)
(Thomas and Evans，1988)

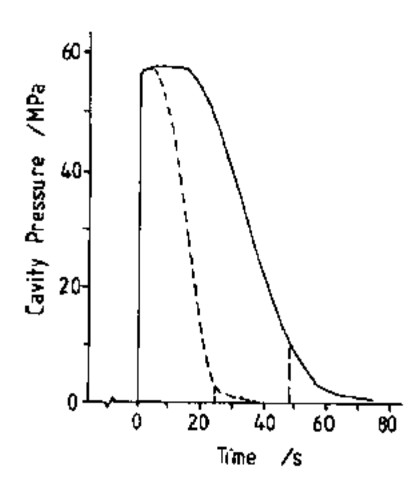


图 8-12　注射口半径为 5mm(　　)及 3.5mm(---)、493K 时成型的聚苯乙烯 ZrO_2 矩形棒的型腔压力-时间的关系曲线。注射口的固化计算时间已注明(Hunt 等,1991c)

高压经注射制得的大尺寸成型体中产生的裂纹不一定出现在型腔中,脱模后几分钟或存放几周之后(Zhang 等,1989a),或从新加热过程中也可能清楚地检查出裂纹来。

研究孔隙形成原因及应力产生的目的在于为材料的选择及加工技术提供依据。

8.7.1　孔隙的形成

Hunt 等(1991b)对用 ZrO_2 聚苯乙烯浆料制成的矩形长棒的孔隙率的预测值与实验值进行过比较,并以残余压力与注射压力之间函数关系绘制成曲线图后发现,该压力对注射口固化时间 t_s 的影响很大。对于无定形的聚合物,"固化"到 T_g 的时间是不确定的(Hunt 等,1991c),且 t_s 的计算值与型腔中压力下降的时间不同(图 8-12)。此亦意味着,引起孔隙形成的最小保压压力的上、下限能从实验的与计算的 t_s 查到。必须有一最小的保压压力,以防止流体在最后空腔中的压力降到 0。

Zhang 和 Evans(1993a)采用与上述稍许不同的方法研究了短圆柱状成型体的类似问题。注射压力影响的实验研究表明,当保压压力增大时,圆柱体中的孔隙率降低,且此降低向圆柱体中心部位变化。当孔隙率达到 0 后再增大保压压力时,则将产生裂纹(图 8-13)。

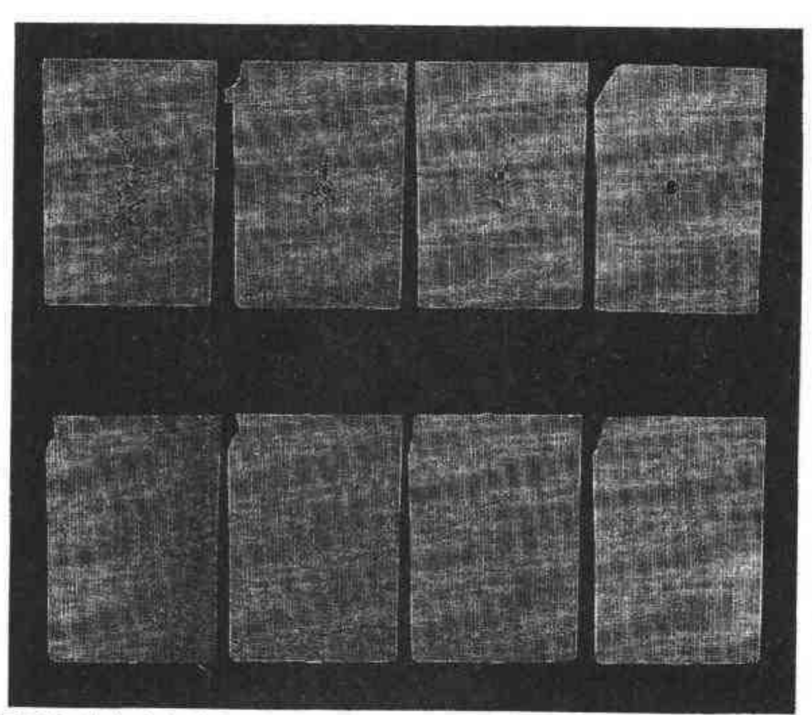
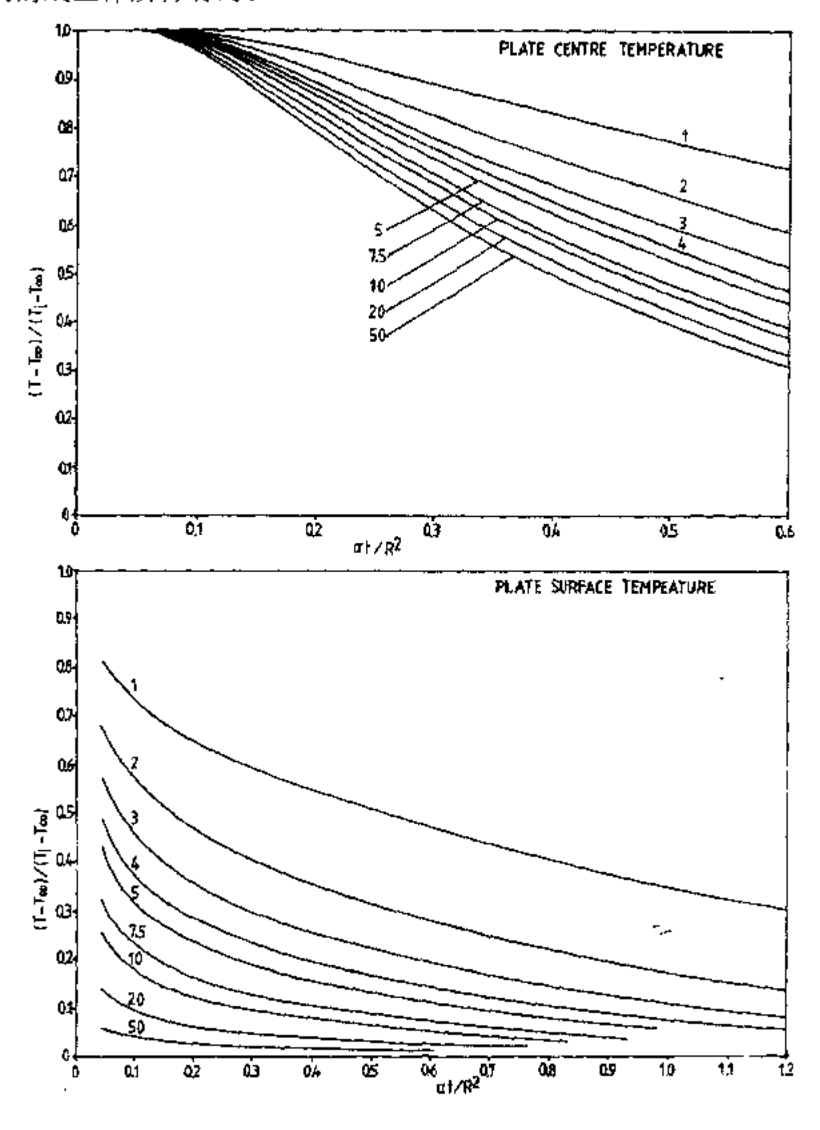


图 8-13　不同压力(从左上方到右下方分别为 65MPa,87MPa,108MPa,119MPa,130MPa,141MPa、152MPa、152MPa)制成的56Vol%氧化铝-聚苯乙烯 40mm 直径圆柱体的截面图(Zhang and Evans,1993a)

进行这类计算需要知道固化和冷却过程中成型体每点的温度。而欲如此，则需采用有限差分法。然而，这些数据可从对称图上推算出来，并能用于快速估算固化时间。

在图 8-14 中，由无限平板和圆柱体的归一化表面及中心温度得到的参考曲线绘出了适于陶瓷和金属注射成型的 Biot 模数，只要看看图上的曲线便可以迅速估计出注射口及模型的固化时间。此外，使用 Zhang 等(1989)介绍的方法可以得到热扩散系数值。

Zhang 和 Evans(1992b)用一支安装在支架上的灵敏热电偶测定了注射成型时成型体表面温度，从而有可能计算出固化过程中成型体的表面导热系数 h。当以高的压力注射与保压时，h 值约为 $2000\mathrm{W\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}}$。但是，当以低的压力进行保压时，成型体的表面温度在固化期间实际上升高，所需的热量与由于收缩造成模壁上的接触热损失相当。因此，h 值降低到了 $500\mathrm{W\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}}$左右，从而解释了一些成型中看到的凹陷变形现象(Hunt 等，1991c)。通常，凹陷缺陷只可能出现在模壁变软的情况下，但这种不稳定性是由于成型体与模壁分开引起壁温上升的结果。并且，这种变形是低陶瓷体积含量、厚截面及低的保压压力得到的成型体所特有的。



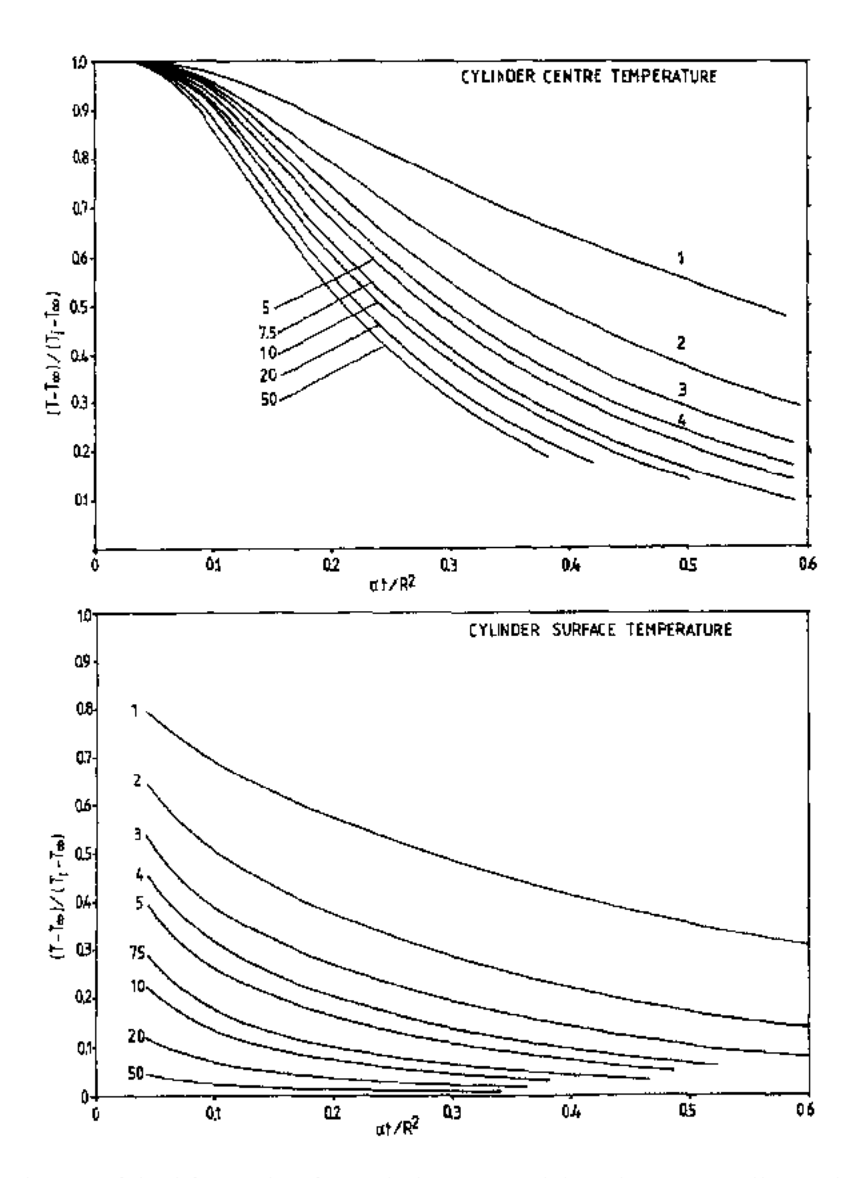


图 8-14 查找适合于陶瓷及金属注射成型的 Biot 模数 β 值($\beta=hR/\lambda$,其中 R 为平板的半厚度)的无限平板及圆柱体归一化表面温度及中心温度的参考曲线图

• p. 291 •

孔隙形成的 Hunt 模型(Hunt 等,1991c)讨论的是无定形聚合物,而 Zhang 和 Evans (1993b)论及的则为半晶态聚合物(含有 30Vol%晶体的无规立构聚苯烯与等规聚丙烯的混合物)。其余的无定形组分的软化温度远高于 -14 C,状态方程已经包含了结晶发生时比体积的变化。

固化的第一阶段,注射口处于熔融状态,浆料可流入型腔内,以填补所产生的体积收缩,从而使型腔内物料的重量增加。在此阶段,由于浆料在液体通道内的损失少,故型腔中的压力与设备加在物料上的压力一致。

任一组分的比容(i,j)由下式给出:

$$V_{i,j}^{*}=\left(\frac{AT_{i,j}}{P+\pi}+\omega\right)X_{v}+V_{c}^{*}(1+\beta_{c}\Delta T_{i,j})X_{c} \tag{8-33}$$

式中，$T_{i,j}$高于 T_s，A，π 及 ω 为状态方程式中的常数，X 表示物料的重量百分数，注脚 v，c 系指有机载体与陶瓷粉末。

研究了 T_g 温度以下的两种状态：一为固态，可视为不可压缩的。于是，

$$V_{i,j}^{*} = V_0^{*}(1 + \beta_s \Delta T_{i,j}) \quad T_{i,j} < T_s \tag{8-34}$$

式中，β_s 为浆料的体积膨胀系数。在较低温度范围内，采用带修正系数的式(8-33)所计算的结果与 T_s 以下所获得的实验数据是一致的。

在固化的第二阶段，注射口已固化了，因而也就再没有更多的浆料流入型腔中去了。因此，成型体的重量 W_0 为常数。无孔隙的(密实的)成型体的判断标准是：当成型体中心达到固化温度时，压力应仍然大于 0。采用较高和较低温度范围的方法可以避免因压力在半晶态固体中的分布及由此引起整个温度范围内流体体积变化造成的不可忽视的复杂性。

当注射口固化时，W_0 可从保压压力条件及温度分布中求得。当注射口固化后，填满型腔需要的固体及液体总重量可根据不同型腔压力下的时间差计算出来。因此，重量等于 W_0 时的压力可从计算机处理的数据中得到，此值便是当时的型腔压力。于是，$P=0$ 所需的时间便能从数据库中读出来，此值便对应于 W_0。使用类似的方法可以求出任意时间的压力。

事实上，假如不可压缩性这一模型获得的结果非常好(表 8-4)，这就表示注射温度与固化温度之间的差应尽可能的小，使之与浆料填满型腔所需的温度一致。整体上看，浆料的体积膨胀系数应低些，而注射口固化时间应长些。

• p. 292 •

表 8-4　形成孔隙的估计压力与观测压力值比较

汽缸直径 (mm)	模具温度 (℃)	估计最低保压压力 (MPa)		实测最低保压压力[a] (MPa)
		上部	下部	
20	20	115	68	119—130
20	80	110	63	108—119
40	20	174	115	119- 130
40	80	142	88	108—130

a 表中的压力范围为实验选择的压力。压力较低时孔隙存在，压力较高时孔隙不存在。

延长注射口固化时间的方法将在下面还讨论。当不考虑与结晶相关的体积收缩时，Zhang 和 Evans 绘制出了压力衰减曲线，此系外延的型腔压力衰减曲线。但由于大多数聚合物结晶时会有收缩，所以它在应用上没有多大的意义。

8.7.2　成型体中的应力

当进行大截面坯体成型时，或者因模型设计不合理而使坯体收缩受到限制时，注射成型的坯体在成型后或存放期间会不可避免地产生裂纹。成型状态下陶瓷坯体的强度低，只有 5—18MPa(Hunt 等，1991a；Zhang 和 Evans，1991)，而且此值随着温度的升高而迅速降低。当采用高压成型时，坯体中也往往出现裂纹(Zhang 和 Evans，1993a；Thomas 和Evans，1988；Hunt 等，1991d)。聚合物成型体中应力的形成已进行过充分的分析，并提出了若干特定的见解(Hunt 等，1991d)，但欲获得理论上的，具有重现性的分析结果必须考虑下述几方面的问题：

• p. 293 •

1. 弹性模量实质上随温度下降的材料中，相邻层的固化和热缩作用在各层中将使前一层处于压应力状态而本身则受到张应力的作用。这一效果类似于玻璃的急冷增韧作用，由于急冷而使玻璃表面处于压应力状态而中心层为张应力(Mills，1982)。采用玻璃中形成应力的类似分析方法(Aggarwala 和 Sabiel，1961)预测出了聚合物挤制件的应力分布。

• p. 294 •

2. 处于液态的中间层的压力变化对B固化了的各层会产生复杂的影响。Mills(1993)分析了注射成型的聚合物制件中应力的形成，并假设压力的变化仅影响应力的分布，那么压力的降低便会引起固化层中静水压力的增大。

3. 当模具因设计不当而使坯体的收缩受到限制时，Hunt 等(1991d)比较受约束模具成型的带凸缘的圆环中形成裂纹的预计应力，发现冷却时型腔内的应力较型腔分布的残余应力大得多。对于判定有无裂纹而言，型腔内的应力是必须的，因为这种应力对固化温度与成型温度之差十分敏感。

4. 液态中心的压力因其对固态壁凸出部分的作用而限制了坯体的收缩，某些研究者(Titomanlio 等，1987)试图将这种影响也考虑进去，因为这样也就意味着在固体边角处的弯矩也应考虑在内。然而，正是由于这种作用使得不受约束的模型成型出的坯体的收缩实际上小于型腔内的理论收缩值。这一影响也表明，某些热注射成型件中所看到的裂纹也是由于这种作用引起的。有关这方面的问题，下面还会讨论到。

5. 冷却过程中，固态层会出现应力缓和的情况。随温度而变化的模量的准静态测定对于应力的数值分析是必须的，但并不包括邻近固态层随温度而变化的应力缓和作用。这种考虑实际上只适合于半晶态的有机材料，因为它们即使在 T_m 以下无定形组份的应力减小作用仍将很好地继续下去。

可以看出，当上述种种因素结合在一起时便带来了难以想象的困难。不难理解，即使是对于聚合物成型体中的应力分析也只是解决了部分问题。某些考虑了材料性能影响的结论是根据现有的模型得到的，一般希望材料的热膨胀系数低，且软化点与成型温度之差要小些。

Hunt(1991d)将 1，2 及 3 中提到的影响因素结合起来分析了受约束与不受约束的中间开口的圆环状成型体中形成的应力。同现有的解释一样，这种成型体中的应力分布呈抛物线状。中心受张应力作用，且其值随压力-时间及冷却速度的变化而改变。由于并不清楚模壁近缘部分发生的反应，故压力降低的情况也是复杂的。因此，对于刚刚形成的固化层而言，根据 Mills(1983)的分析，因压力衰减产生的应变系由于静水压增大所致。但对已经固化了一段时间和经历实质性的热膨胀的固化层而言，压力的降低导致了 Hunt 等(1991d)讨论过的双轴向延伸现象的出现。

• p. 295 •

高的保压压力引起的裂纹可通过高成型温度减弱，注射口的固化时间也是控制应力产生的影响因素之一。因此，假如在成型体固化期间注射口仍处于熔融状态，那么成型体将不会出现型腔内压力降低的过程。Mills(1983)认为可以用“固化期间任何一种能使型腔内压力变化减小的方法来降低坯体中的残余应力”。考虑到控制好注射口固化时间上存在的困难，Hunt 用计算的方法得到了与他的有无裂纹判据相当一致的结果。成型体室温时的拉张强度为 18MPa，若中心的张应力超过了此值，则可预见会产生裂纹。

8.7.3 残余应力的测定

用于聚合物成型体残余应力测量的方法有脱层法(layer removal,Coxon 和 White,1980)、应力消除法(stress relaxtion,Kubat 等,1975)及硬度压痕法(Hardness indentation,Rache 和 Felt,1971)。脱层法系将坯体表面一层层的除去而引起整个截面内应力不平衡并记录下由此产生的变形这一原理来进行残余应力测定的。一层一层的剥离下去,直至中心层为止,这样便可以得到曲率-厚度图。Treuting 和 Read(1951)提出了从这一曲率-厚度图获得残余应力分布的方法。

试样的曲率可用光学方法(Coxon 和 White,1980)或应变仪测定(Taudon 和 Green,1990)。使用应变仪测定残余应力时应采用预防措施,以免应变仪受热(Zhang 等,1992)。此法用于半晶态有机物系测定的缺点是:当应变仪从型腔中移开之后应力仍将以同一速率继续减小,实验所需的长时间使得无法进行最大应力分布的精确测定。因此,Kostic 等(1992)在注射成型 600 千秒后测定了氧化锆-聚丙烯浆料成型体中的残余应力分布,并估算了此法固有的测量误差。从应力分布图上可以看出,正如理论分析的一样(Mills,1982,1983;Aggarwala 和 Saibel,1961),其中心为张应力,而表面为压应力。如图 8-15 所示,成型体中的最大张应力对保压压力很敏感。有趣的是,加热注射口的成型体中的残余应力特别小,这与上面所述的 Mills 的看法是一致的。进一步的实验表明,刚好在浆料软化点以上进行的热处理并不能完全消除坯体中的残余应力,这意味着限制聚合物分子的松弛作用也许与高表面能的吸收有关。

· p. 296 ·

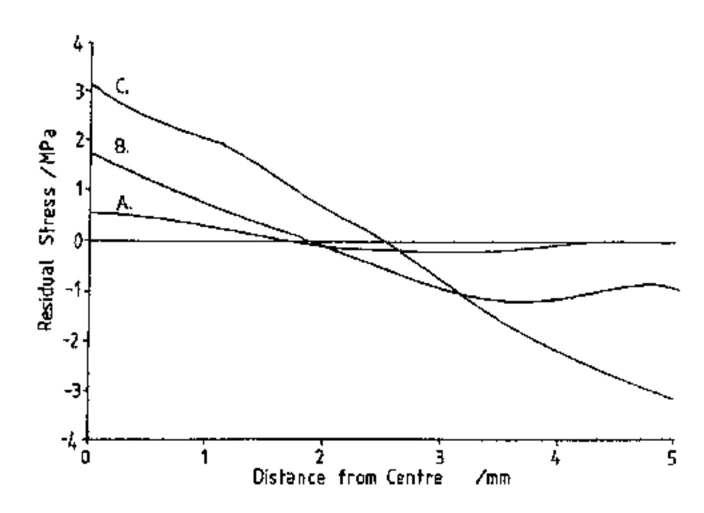


图 8-15 脱层法测得 10mm 厚注射成型板在不同保压压力下的应力分布(成型后 600ks 测量的,Kostic 等,1992)

A. 22MPa; B. 43MPa; C. 108MPa

8.7.4 延长注射口固化时间的方法

注射口固化时间的控制是陶瓷注射成型,特别是大截面坯体成型中的一种最重要的工艺技术,一般有如下三种方法:

1. 采用大型注射通道与注射口；

2. 将注射口隔热与加热；

3. 调节保压压力，在给料系统中形成振动流动。

第一种方法最简单，但讨厌的是需要使用很大的注射口。实际上，它的尺寸与成型体的最大尺寸差不多，且需要直接伸入截口。例如，Zhang 和 Evans(1993a)曾揭示出固化时间是如何取决于注射口直径的。

热塑性聚合物成型中广泛使用了加热的注射通道。Hunt 和 Evans(1991)谈到过如何使用加热的注射通道在很低的压力下进行注射成型的问题。由于整个固化过程中保持一定压力，故不会产生收缩孔隙。又因整个固化过程中的压力不变，故残余应力的分布几乎是水平的，该法中使用加热的注射口类似于铸造厂中的发热浇道(Francis 和 Pardoe，1970)。

Zhang 和 Evans(1993c)使用同样的热注射口成型大尺寸圆柱形坯体(直径 40mm，长 60mm)证实，在很低的压力下(1MPa)也能成型出不含孔隙的坯体。然而，在这种大尺寸的成型体中发现了一种新裂纹。在一般的成型体中，大截面上出现裂纹的情况是常有的(Zhang 和 Evans，1993a；Thomas 和 Evans，1988；Edirisinghe 和 Evans，1987c；Zhang 等，1989a)，这与坯体内的中心张应力分布有关。当使用加热注射口时，裂纹从表面上开始产生。因此，裂纹的形成可能是由于内压力导致成型体固化表层各向受阻的原故，此亦本章第七节中讨论过的第四种残余应力分布情况。

上述两种技术的固有缺点是，无论是扩大，还是加热的注射口，它们都需直接伸进最厚的截面处，而可控的保压技术则不存在这种缺点。该技术最初应用于聚合物(Menges 等，1980)及加填料的聚合物(Allan 和 Bevis，1983)成型上，现已用于成型大截面的陶瓷件，且坯体不会有孔隙或裂纹(Zhang 等，1989a；Allan 等，1987；Edinrisinghe 和 Evans，1987d，1988)。一旦型腔被充满，螺旋上的压力便可降到足以重新充满振动液压缸的程度(图 8-16)。当振动压力的幅值增大时，便可找到每种物料与型腔不产生宏观缺陷成型体

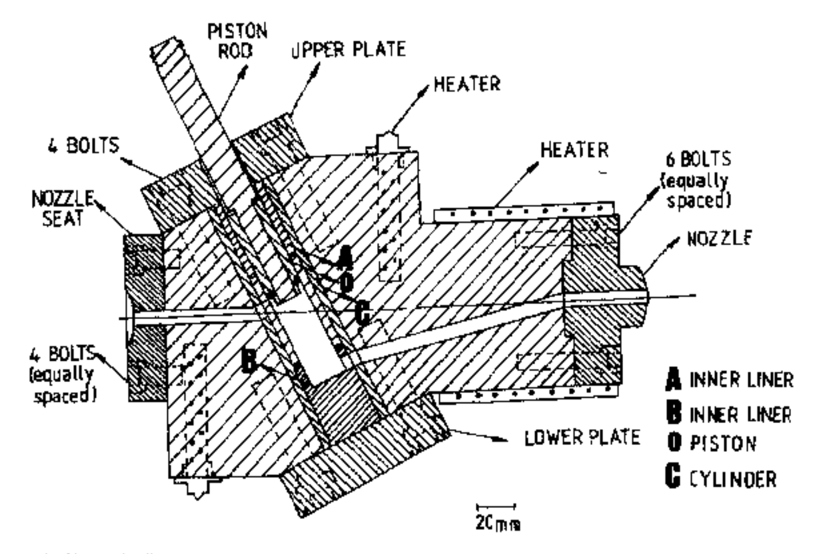


图 8-16　安装在喷嘴和注射口之间的、能单独调节注射通道与成型模内压力的振动压力阀

的压力范围(Zhang 等,1989a,e;Zhang 和 Evans,1993d)。当此压力幅值进一步增大时,则在注射成型或坯体存放期间又会出现裂纹。型腔压力图表明,注射口的固化时间随着压力幅值的变化而单调地增长。由于单一注射口的成型压力是依靠型腔内流体压缩产生的压力进行调节其位移的,故此技术不适用小型坯件的成型(Zhang 和 Evans,1993e)。然而对于大型坯件的成型而言,固化时间已延长到比计算得到的成型体中心固化时间更长。

· p. 297 ·

当计算的固化时间为 20s 时,往复流动的时间可连续到 700s(图 8-17),它甚至比聚合物成型中所见到的更长——成型时流体的流动可维持约 1h(Allan 和 Bevis,1983)。

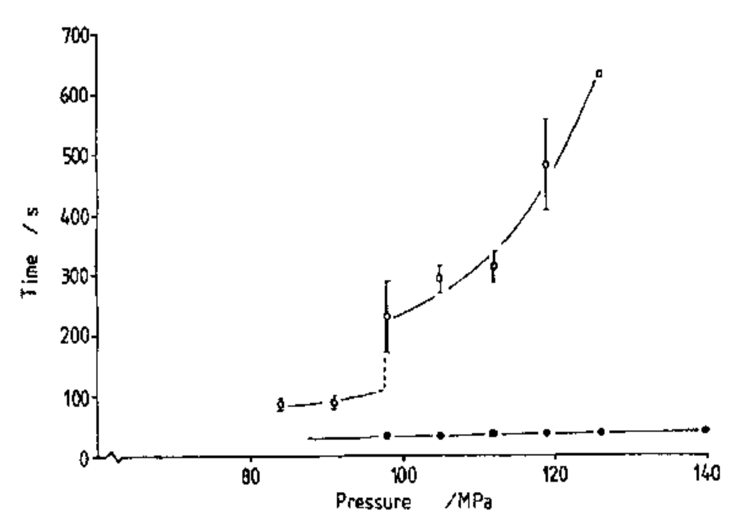


图 8-17 压力幅值增大对成型直径为 20mm(●)及 40mm(○)圆柱体注射口的固化时间的影响(Zhang 和 Evans,1993d)

在此过程中,热流量的估算特别困难,但已开始试图用状态方程和有限元温度计算法来寻找往复流动的流体体积流量与固化时间之间的函数关系(Zhang 和 Evans,1993d)。单一浇道(single-gated)成型中调节压力的缺点当然可以用多浇道装置(Multi-gated clevices,Allan 和 Bevis,1987)来克服。尽管如此,使用单一浇道调节压力的成型方法可以克服大截面成型体中出现中心裂纹及孔隙的缺点(图 8-18)。

· p. 298 ·

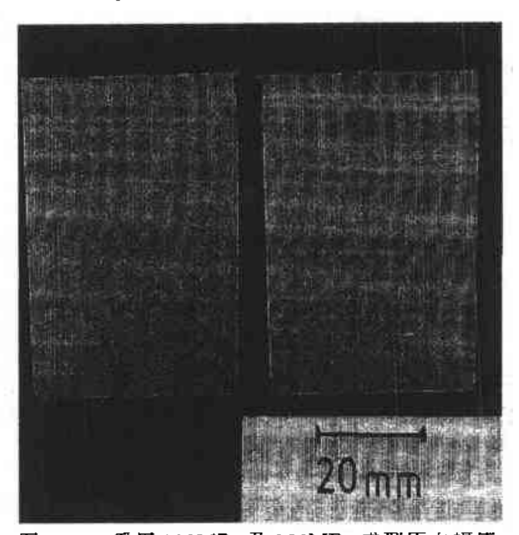


图 8-18 采用 112MPa 及 126MPa 成型压力幅值制得的氧化铝-聚丙烯圆柱体(直径 40mm)的抛光截面图

8.8 有机载体的脱除

就陶瓷可塑成型工艺中最难解决的问题而言，有机载体的脱除便是最少研究和了解最少的一个。结合剂可通过毛细管流入多孔坯体（Wiech，1981a）、溶剂萃取（Wiech，1980）、如水之类低分子量物质冻干（Hausner，1993）、固态物质的催化裂解（Ter maat 等，1991），或在氧化或惰性气氛中热解（Edirisinghe 和 Evans，1986）等方法除去。

后一种方法是最适合的。预热的最初阶段，坯体到达软化点前可能会发生一系列的物理变化。一旦达到了软化点，坯体中的颗粒产生宏观尺寸的自由移动，引起滑移，或在微观尺寸上自由运动，引起絮凝。聚合物热解过程中可能引起蒸发或氧化分解，但热降解会使两者在一定程度上同时发生。有机物失去的过程中，残余物仍然可能不动，或在毛细管力作用下再重新分布。于是颗粒又开始移动，V 接近 V_{max}。随后出现收缩，并使其状态发生显著的改变，如失去流动性（Wright，1990b）。颗粒的移动在各阶段均发生。

8.8.1 预热成型体的作用

上面提到的结合剂脱除方法中都有成型体的预热问题，其预热温度低于结合剂再流动的温度。不过，冻干法及固态聚合物催化降解除外。

前面讨论过的热膨胀系数测量结果的反常（Zhang 和 Evans，1990b）表明，这一现象与残余应力的松弛或大分子的定向作用有关。与此同时，还包括能对材料膨胀产生负面影响的显著变形（Zhang 和 Evans，1992a，1993f），颗粒的移动伴随着出现变形，因此烧成前坯体中确实有颗粒重排的情况。

当预热温度达到有机载体的软化点时，颗粒的移动便再次发生。宏观尺度范围内，由于重力作用造成的塌落能改变坯体的形状（Zhang 等，1989c）。因此，常将成型体置于粉末床上。在微观尺度范围内，低粘度的结合剂特别容易发生絮凝。因此，Song 和 Evans（1993b）报导过，稳定性不好的浆料在任何物质失去前，在石蜡软化点上观察到了裂纹。

8.8.2 毛细管流动法

· p. 299 ·

Wiech（1981a）采用将成型体与粉末或多孔砖柜接触的方法使其中的石蜡结合剂大部分被除去。接触的小范围内，有机结合剂可以完全除去。German（1987）是对采用毛细管流除去有机载体这一问题进行定量研究的先驱者。Wright 和 Evans（1991a）研究过有机结合剂从成型体到粉末的流动情况，发现石蜡的分散仍然是均匀的。随着石蜡脱除过程的进行，其饱和度变小。一般认为，将渗透性无限大的粉末床与陶瓷坯体相比是不适合的，这些观察结果使数学模型变得较复杂。

Bao 用不断得到补充的粉末床研究了石蜡的吸附性，并得出与陶瓷坯体的吸附性一致的方法（Bao 和 Evans，1991）。对于研究过的各种粉末而言，都无法依据粉末的特性采用一个简单的表达式来表达其吸附性，得到的偏差往往大于两个数量级。有限补充的粉末床的吸附性服从抛物线规律，可用下式表述：

$$V_{(x)} = Kt^{1/2} \tag{8-35}$$

式中的 K 为常数，由下式确定：

$$K=\left(\frac{\sqrt{2}K_pP_cE_s}{\eta}\right)^{1/2} \tag{8-36}$$

单位为[m·s$^{1/2}$]。有趣的是，甚至是对于无限补充的粉末床的吸附性而言，粉末床的孔隙也未完全达到吸附饱和状态。对于某些粉末，其饱和度低于 66%。这就表明，难以得到不同粉末体系的毛细管流除去结合剂的通用表达式。当石蜡从陶瓷坯体中除去时，在最初数秒钟内存在着一初始的熔融石蜡高速流动，随后稳定地按抛物线曲线减小，其表达式为

$$V=V_0+K^{1/2} \tag{8-37}$$

与无限补充的粉末床的吸附性相比，其吸附常数非常小。粉末床饱和度如此之低表明，只有较小的气孔才能抗衡成型体中的毛细管力。因此，该问题的全面分析对于一定的粉末而言，需要了解其渗透性及毛细管压与饱和度之间的依从关系。对陶瓷坯体和粉末床切面间断的灼烧损失的研究证明，各阶段整个成型体中的饱和度都一样。0 的剪切速率与分子量之间强的依从关系意味着毛细管流对石蜡的除云总是有益的，但对聚物的作用不大。

8.8.3 溶剂萃取法

溶剂中有机物的萃取也是由 Wiech(1980)研究出来的，溶剂萃取过程中利用剩余压力(Over-pressure)的优点已经证实了(Weich，1981b)。对于溶剂的萃取而言，结合剂常常有双重性：部分物质是可溶性的，其余物质则可阻止颗粒的移动(German，1990b)。虽然文献阐述得不很清楚，但显然由于溶剂与聚合物之间的相互作用包括了溶胀与溶解两方面，故它对聚合物或石蜡而言应为一种“好的”溶剂。为减小溶胀作用，萃取应在 θ 温度以上进行。

8.8.4 热解脱除法

·p. 300·

已有大量文献对此有机结合剂脱除法进行过评述(Ediringhe 和 Evans，1986；German，1990a)，并介绍在不同气氛和压力条件下通过控制性加热除去陶瓷成型体中有机结合剂的方法。失重的方法可以是：i)蒸发，ii)随蒸发而进行的氧化链的断裂，iii)随蒸发而发生的降解。Wright 等(1989)用热重法研究了小尺寸成型体中大量的聚烯烃及不同分子量的混合物的热解过程，并得出：低分子量石蜡的活化能与长链烯烃蒸发的热焓相当，且反应属 0 级反应。对于更高分子量的石蜡，热解曲线上显示出来的热解对气氛的依从关系表明，链的断裂先于蒸发，且这一作用对于高分子聚合物非常明显。这类聚合物分别在空气和氮气加热的氧化分解与热降解所期望的一次活化能被记录下来。

部分研究者认为有机载体选择的目的在于使配料在热分析曲线上有小的负斜率，此法已在形成高分子量分布的配料上得到了使用(Saito 等，1976)。Wright 等(1989)证实，配料的热分析曲线能对其组分做出一定精度的估算。Stedman 等(1990b)阐述了如何运用计算机程序来精选配料组成的问题。该程序计算配料热分解时假设每一成分对配料的分解动力都产生影响，于是对于组份的每种组合便可进行 $\Sigma(\mathrm{d}W/\mathrm{d}T)^2$ 计算，计算得到最小值便是所需选定的组成。

采用过程控制回路(procces control loop)也得到了类似的结果，该回路可感知失重和调节温度，以得到线性热分析曲线(Johnsson 等，1983)。从效果上看，这类研究无法解决所有问题，而应将陶瓷坯体内的传质动力学也考虑在内。

Wright 和 Evans(1991b)通过分析收缩中心的反应动力学来研究成型体的氧化热解过程。从小尺寸成型体的失重中可以知道，样品尺寸的敏感性(Wright 等，1989)意味着某种程度的扩散控制。对无限平板而言，扩散控制的程度和有效扩散系数在等温条件下可按下式进行计算(Szekely 等，1976)：

$$t = \tau X + \sigma_s^2 X^2 \tag{8-38}$$

反应边界值 $X=x/y$，而 x 为由失重计算得到的实际深度，y 为两界面反应层的半厚度。

收缩中心反应系数 σ_s^2 的大小表明了扩散进行的程度和反应控制的速度。若 $\sigma_s^2<0.1$，反应被失重所控制；若 $\sigma_s^2>10$，则反应完全为扩散所控制。特征时间 τ 为反应速度常数，根据 τ 及 σ 可以导出有效扩散常数。

以氧化铝-聚乙烯浆料制得的厚度为 0.5—2mm 试片进行的实验表明，反应主要由扩散控制，180℃下进行等温实验得到的平均有效扩散系数为 $7\times10^{-11}m^2s^{-1}$。这样，我们便可以假定：反应速度部分由来自反应层的反应产物的扩散作用控制，因为对于氧的传递而言，有限扩散常数太小了。在直线升温和保温的条件下，其速度常数和扩散系数可从反应速度得出，故活化能可以进行计算。

· p. 301 ·

Barone 和 Ulicny(1990)认为，陶瓷颗粒在坯体中形成的是刚性网络。在此网络中因结合剂有较高的热膨胀作用而产生静水压力，从而使得熔融液体能从坯体中排出来，结果饱和度降低，蒸发大力进行。坚硬的骨架难与有多余有机载体分数的分散体系一致，故颗粒之间有间隙，使熔融液体具有流入型腔内的能力。这种骨架模式(Skeletal Model)更适合压制成型的坯体，或更适于因结合剂失去而导致体积缩小阶段的分析。Tsai(1991)曾对含有 60Vol%氧化铝和 17Vol%结合剂的物系作过分析。由于热分解产生的气体而使孔隙中存在的压力及热膨胀可通过计算骨架上的应力而得到。显然，了解随温度而变化的各种机械性质便可对破坏作出预测。由于孔隙的尺寸与流动气体的平均自由程差不多，故 Tsai 认为两者都是层状的，并可按照粘性流动的气体动力学进行考虑。

Stangle 和 Aksay(1990)提出了一种传质模型，该模型将不稳定加热和动量效应都考虑进去了。质量传递包括孔隙结构中液体的流动，以及蒸发或液体发生化学反应时气体的形成，并进而在孔隙结构中通过扩散或对流所进行的气态物质的传递。

陶瓷成型体中，初时所有的孔隙都被有机物质所充满，并且稍稍过量(图 8-2)，因而颗粒不可能相互接触。加热过程中，有机物质开始可通过蒸发或氧化从自由表面失去。然而在此过程中总会随之发生一定程度的热降解(Wright 和 Evans，1991)，因而在整个加热过程中陶瓷坯体内总含有低分子量的降解产物。

上述模式对最初存在孔隙的坯体是适合的，但严格地讲不适合于成型体内聚合物发生热降解这一情况，因为它们不含有连通孔。在这种情况下，降解产物首先溶入“母体”聚合物中。这样，由于“母体”相的扩散作用使其中心与表面之间出现浓度差，从而产生传质作用，坯体中的这种传质路径直到形成连续孔隙之前都一直存在着。以此分析为基础建立

的模型(Calvert 和 Cima,1990;Evans 等,1991)并根据确定的加热速率能准确地预测缺陷的形成,因为在此情况下溶剂上方的蒸气压达到了沸腾条件下的环境压力。对于仅仅只分解为单体的聚合物,其不稳态模型及实验业已完成(Maler 等,1995)。任意温度下,整个成型体中均匀生成单体的速率由下式确定:

$$\dot{q}=K_0\exp(-E/RT)\exp\left\{-\frac{K_0RT^2\exp(E/RT)}{ZE}\times\left[1-\frac{2RT}{E}+\frac{6(RT)^2}{E^2}\right]\right\} \tag{8-39}$$

对于一无限大的圆柱形成型体,任意时间的浓度梯度按下式计算:

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{1\partial}{r\partial r}\left(rD\frac{\partial C}{\partial r}\right)+\dot{Q} \tag{8-40}$$

• p. 302 •

对于一定的线性加热速度 $Z(Z=\Delta T/\Delta t)$ 而言,时间 t 与温度有关,因而有可能求出任一时间内圆柱体中心处的单体浓度。因此,根据下述的 Flory-Huggins 公式可以求出其活度:

$$a=\theta_1\exp\{\theta_2+x\theta_2^2\} \tag{8-41}$$

式中,θ_1、θ_2 分别为单体和聚合物的体积百分含量,x 为相互作用参数。若蒸发热焓已知,则可根据 Clausius-Clapeyron 公式求出给定温度下的蒸气压

$$\ln P_1^0=-\Delta H_{vap}/RT+i$$

式中,i 为常数。若 P_1 为溶液上面单体的蒸气压,P_1^0 为纯液体上面的蒸气压,则

$$P_1=P^0\theta_1\exp(\theta_2+x\theta_2^2) \tag{8-42}$$

当圆柱体中心处浓度为 C_{max} 的溶液表面上单体的蒸气压达到环境压力时,相对于其蒸气而言,液体便变成不稳定的了,从而为核化创造了条件。这样,陶瓷浆料中将形成小气泡。

由于热塑性聚合物的分子间力小于范德瓦尔斯力,故小分子的扩散系数如同依赖温度那样强烈地依赖其浓度,且可按照 Duda 等(1982)提出的多余体积公式的每步数字解进行计算,于是便得到了连续相的系数 D_2。混合物的有效系数 D 可从分散相 $D=0$ 的两相介质的迁移率表达式求得。Barrer(1968)曾对此模型评论过,并且由于 Maxwell 及 Bruggeman 之故,Evans 及 Edirisinghe(1991)两人常用下述两公式进行计算:

$$D/D_2=1-\frac{3V}{V+2} \tag{8-43}$$

$$D/D_2=(1-V)^{3/2} \tag{8-44}$$

然而,由于吸附作用的缘故,厚度相当于链距的聚合物层会扩散到连续相中去。在此范围内,链的活动被限制了。V_c 将增大,以便容纳像 8.2.2 节中讨论的结构那样的吸附不动层。

这一模型的最新形式忽略了物质损失对迁移率的影响,其目的是为了得到临界加热速度 Z_C。在此加热速度下,单体扩散到表面上的速度正好超过了它的形成速度。因此,当所有的气孔被堵塞时,这时便可将其当做临界初始阶段来处理。过程的发展将形成两种结构的孔隙(Mater 等,1993):其一是聚合物缩回到中心,在其外层形成气孔。于是,气孔的有效半径将随着时间的延长而按下式减小:

$$r_1 = r_0 h^{1/2} \tag{8-45}$$

式中,h 为初始聚合物剩余的份数。气体通过外层迁移遇到的阻力要比在聚合物中迁移遇到的阻力低得多。因此,除超细粉末外,此阻力可以忽略不计。其二,整个坯体中气孔是均匀分布,故通过气孔的质量迁移被认为比在聚合物中进行的扩散快些。$D_c=0$ 的三相混合物的扩散系数可按 Kerner(1956)给出的公式计算

$$D = \frac{D_p V_p + \dfrac{3D_v V_v D_p}{2D_p + D_v}}{V_p + \dfrac{3}{2}V_c + \dfrac{3V_v D_p}{2D_p + D_v}} \tag{8-46}$$

• p. 303 •

式中,注脚 c,p,v 分别代表陶瓷、聚合物及孔隙。对于多聚物(α 甲基苯乙烯)-50Vol%氧化铝物系而言,三种情况下的 Z_c-r 关系已清楚地反映在图 8-19 上了。图示表明,Z_c 对半径有很强的依从关系。由于结合剂为单相,故可获得低的加热速度,且有一陡的热解失重曲线。稀释剂和塑化剂的加入一般会使扩散系数增大几个数量级,像热解曲线一样的平。真实物系中形成的孔隙率介于两极端之间,其具体值与孔隙结构中有机相的迁移率有关。此模型已扩展到球形及无限平板中去了(Mater 等,1995),并用于预计单体和聚合物的性质对临界加热速度的影响。也许对这些模型最感兴趣的是用以估计单一聚合物和单体性质的影响,它们能指导陶瓷塑性成型用有机物的专门设计。此外,模型还能预计环境压力增至浆料沸腾时的影响(Hammond 和 Evans,1995),这是一种工业超高压锅炉可以利用的技术。

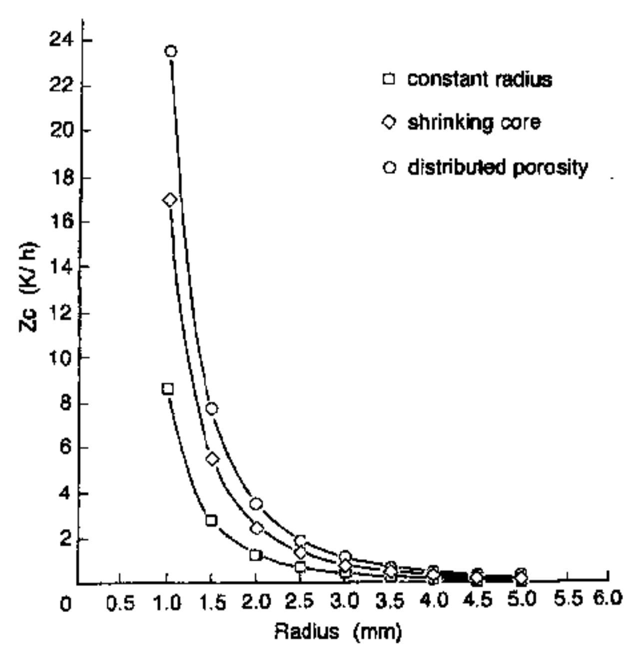


图 8-19 氧化铝-多聚物(α 甲基苯乙烯)模型系统的计算临界加热速度与半径之间的关系(Mater 等,1993)

8.8.5 热解过程中的收缩

当有机载体除去时，空余体积($V_{max}-V$)减小(图 8-20)，且因颗粒相互靠近而使粘度增大，故两组份体系中的陶瓷的最大体积 V_{max}能根据热解前后测得的线收缩计算出来。假设各向的线收缩相同，则

$$1-\frac{V}{V_{max}^*}=\frac{3\Delta L}{L_0}-3\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2+\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^3 \tag{8-47}$$

• p. 304 •

式中，L_0 为试样的初始长度，ΔL 为热解前后的长度变化量，具有不同初始陶瓷体积 V 的 A16 成型体测得的收缩如图 8-20 所示。对于该系统，V_{max}^*为 65Vol%，与 Markhoft 等(1984)获得同种粉末颗粒度的粉末临界体积浓度一致。空气中进行热解时，由于样品收缩受到阻碍而使反应不均匀，外层结合剂的失去妨碍了随之而发生的坯体收缩。此外，结合剂的除去也对流动状态的变化产生影响，使之有可能出现小气泡之类缺陷及满布裂纹的准固态。这一变化可通过温度-变形关系的测定检查出来(Wrigh 等，1990b)。

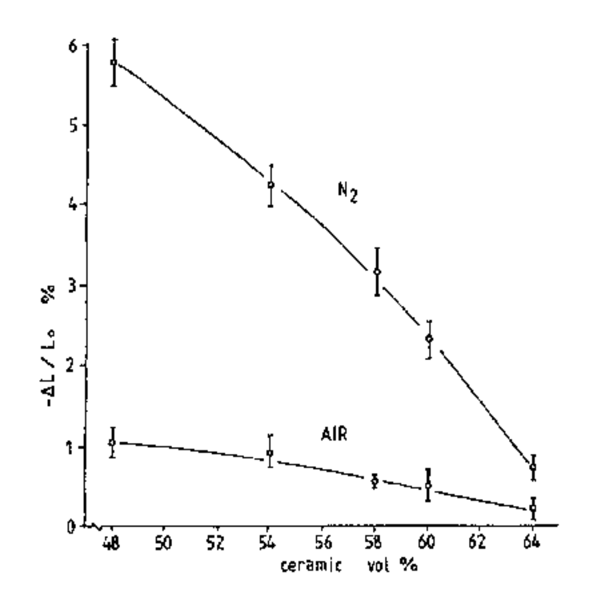


图 8-20 氧化铝-聚丙烯成型体在空气或氮气中热解时的收缩与陶瓷初始体积之间的关系

8.9 陶瓷注射成型用有机材料例举

表 8-5 中载有公开报导过的、广泛使用的一些有机载体，这类有机物的组合形式由于广泛的试验与修改而得了扩展，它们能成功的得到使用的原因并不总是可以解释的。应该注意，几乎任意有机混合物都可以配制成小的实物，断面的临界尺寸都可按此配料量进行分类。对于每种配料而言，当粉末一定时便有其最大截面尺寸。若超过此极限截面积，成型体便会产生缺陷。表中反映出了选择有机材料作注射成型载体的不同方法：

a)反映了探求材料与工艺一致性方面所做的工作，注射成型为高聚物的发展提供了一种技术；

b)系某些与高分子量材料使用有关的内容；

c)由于 SiC 烧结需借助多余的碳，故可以使用热固性树脂做有机载体；

d)极力偏重于陶瓷制造中保持水基的传统；

e)反映需使用有机载体作陶瓷前驱体的愿望。

表 8-5　注射成型用有机混合物实例

组　　分	资料来源
a)热塑性聚合物的混合物：	
苯乙烯和它的共聚物	Shung(1961)；Pett 等(1981)；Müller-Zell 等(1983)；Sugano(1983)；Inoue 等(1989)；Maeda(1989a)；Sanpei 等(1988)
聚苯乙烯	Johnsson 等(1983)；Inoue 等(1989)；Bendix(1954)；Linguist 等(1989)；Arakarva 等(1988)；Seno 等(1985)；Matkin 等(1973)；Inoue 等(1987)
聚丙烯和无规立构聚丙烯	Hunt 等(1988a)；Pujari(1989)；Edirisinghe 和 Evans(1987c)；Saito 等(1976)；Inoue 等(1989)；Wiech(1986)；Hunt 等(1986)；Lee 等(1989)
聚乙二醇	Bailey(1966)；Nagai 等(1990)
乙烯乙酸乙烯酯共聚物	Thomas 和 Evans(1988)；Inoue(1989)；Mutsuddy (1990)；Renlund 和 Curtis(1986)；Kato 和 Inoue(1990)；Kumagai 和 Aoba(1988)
聚甲醛和共聚物	Ter Maat 等(1991)；Farrow 和 Conciatori(1984)
聚酰胺	Maeda(1987)；Sakai 等(1986)
b)蜡或可挥发的有机化合物的混合物	
石蜡	Pujari(1989)；Wiech(1981,1983)；Lee 等(1989)；Seno 等(1985)；Bhadori 等(1990)；Bandyopadhyay 和 French(1986)
微晶石蜡	Edirisinghe 和 Evans(1987c)；Kato 和 Inoue(1990)；Bhadori 等(1990)；Bandyopadhyay 和 French(1986)；Mutsuddy(1987a)
地(褐煤)蜡	Nagai 等(1990)
巴西棕榈蜡	Wiech(1981a,1985)；Lee 等(1989)；Inoue 等(1989)
小烛树蜡	Wiech(1983)
蜂蜡	Bendix(1954)；Inoue 等(1989)；Yamazaki 等(1985)
杂色蜡	McLean 和 Fisher(1981)
聚丙烯蜡	Seno 等(1985)
萘或樟脑	Hermann(1966)
c)混有热固树脂的混合物：	
环氧树脂	Strivens(1952)
苯酚树脂	Ohnsorg(1979)
硅烷交联苯乙烯，酚醛树脂	Huether(1986)
c)水或醇的混合物	
纤维素醚	Rivers(1978)；Wada 等(1986)；Maeda(1989b)；Chiba 等(1987)；Kuwabara 和 Inoue(1988)
琼酯	Fanelli 等(1992b)
2 甲基 2 丙醇	Edirisinghe 等(1992b)
e)裂解后留下陶瓷残留物的混合物：	
硅油	Burroughs 和 Thornton(1996)；Newfield 和 Gac(1978)
聚碳硅烷	Mutsuddy(1978b)；Zhang 和 Evans(1991b)；Sugurawa(1986)；Okumura(1984)
聚苯倍半硅氧烷	Mine 和 Komazaki(1985)

8.10 工艺现状概述

工艺学和工艺技术是我们在陶瓷工艺过程中遇到的一些问题作及时阐述的一门科学，这些问题有的或者已经解决了，有的或者虽然知道但并未解决，有的甚至既不知道更谈不上解决。

尽管如此，还是会有某些问题不时呈现出来。首先，是陶瓷烧成前颗粒间的接触问题。陶瓷注射成型工艺中的一个特殊情况是：在结合剂除去前的整个过程中陶瓷颗粒分处的位置都是不变的。同样清楚的是，颗粒间距自始至终都是经常变化的，甚至在坯体存放过程中当有机载体变化时也使颗粒常常发生较小的位置移动。

• p. 306 •

其次，是实验量大的问题。Stedman 等(1990b)计算过，假如有机载体是由 19 种组分中的 9 种组成的，且每种取 10wt%(另外 10wt%的硬脂酸固定不变)，则便可配制成 4496901 种组成，并需进行同样多的实验。当其中的一些实验取得成功时，我们便逐步接近能够定量地认识临界质量的传输途径及反絮凝动力学阶段。这样，我们便有可能精确地合成满足陶瓷制造工艺所需要的聚合物了。

第三，高能表面对聚合物构形的限制意味着使用高分子量有机物与细颗粒陶瓷粉末的结合问题现已便认可。然而，使用低分子量有机物来简化结合剂除去的希望似乎往往得到的是粉末混合不好及流动性差的结果。由于这一缘故，人们对分散技术及分散剂的使用兴趣越来越浓厚，而与此有关的许多知识都可从染料及印刷油墨工业中得到借鉴。

8.11 致　谢

作者对 Brunel 大学陶瓷工艺组过去和现在的同事们对此项研究所作出的贡献表示感谢，同时也感谢英国工程与物理学协会长期给予的热情支持。

作者还感谢打印此手稿的 K. Goddard。

8.12 参 考 文 献

Aggarwala, B. D., Saibel, E. (1961), *Phys. Chem. Glasses 2*, 137.

Alford, N., McN., Button, T. W., Birchall, J. D. (1990), *Supercond. Sci. Technol. 3*, 1.

Allan, P. S., Bevis, M. J. (1983), *Plast. Rubber Proc. Appl. 3*, 85.

Allan, P. S., Bevis, M. J. (1987), *Plast. Rubber Proc. Appl. 7*, 3.

Allan, P. S., Bevis, M. J., Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G., Hornsby, P. R. (1987), *J. Mater. Sci. Lett. 6*, 165.

ANSI ASTM D281-131 (1974), Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA: ASTM.

Arakarva, M., Hirota, K., Yamono, M. (1988), *Nippon Seramikkusa Kyoka Gakujutsu Ronbunshi 96*, 942. CA109(20): 175144w.

ASTM D-2663 (1975), *Rubber Compounds – Dispersion of Carbon Black*. Book of ASTM Standards, Part 37. Philadelphia, PA: ASTM.

ASTM D864–52 (1978), Philadelphia, PA: ASTM.

Bailey, D. F. (1966), U.S. Patent 3 285 875.

Bandyopadhyay, G., French, K. W. (1986), *ASME Tech. Paper 86-GT-11*.

Bao, Y., Evans, J. R. G. (1991), *J. Euro. Ceram. Soc. 8*, 95.

Barnes, H. A. (1989), *J. Rheol. 33*, 329.

Barone, M. R., Ulicny, J. C. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 3323.

Barrer, R. M. (1968), in: *Diffusion in Polymers*: Crank, J., Park, G. S. (Eds.). London: Academic Press, pp. 165–216.

Baston, A. H., Potton, J. A., Twigg, M. V., Wright, C. J. (1981), *J. Catalysis 71*, 426.

Bell, S. H., Crowl, V. T. (1973), in: *Dispersion of Powders in Liquids*, 2nd ed.: Parfitt, G. D. (Ed.). London: Appl. Sci. Publ., pp. 267–273.

Benbow, J. J., Bridgwater, J. (1993), *Paste Flow and Extrusion*. Oxford: Oxford University Press.

Bendix Aviation Corporation (1954), U.K. Patent 706 728.

Bhadori, S. B., Chakrabortz, A., Janardhana Reddy, J. (1990), *J. Mater. Sci. Lett. 9*, 209.

Bierwagen, G. P., Saunders, T. E. (1974), *Powder Technol. 10*, 111.

Bohlin, L. (1990), *Plastics Compounding*, Jan/Feb, pp. 32–37.

Brydson, J. A. (1981), *Flow Properties of Polymer Melts*, 2nd ed. London: Geo Goodwin, pp. 54–57.

Burroughs, J. E., Thornton, H. R. (1966), *Am. Ceram. Soc. Bull. 45*, 187.

Calvert, P. D., Cima, M. J. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 575.

Cass, R. B. (1991), *Am. Ceram. Soc. Bull. 70*, 424.

Chiba, T., Nakamura, S., Hayakawa, K. (1987), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 62105948. CA107(10): 82694a.

Chong, J. S., Christiansen, E. B., Baer, A. D. (1971), *J. Appl. Polym. Sci. 15*, 2007.

Christiansen, R. M. (1979), *Mechanics of Composite Materials*. New York: Wiley, p. 325.

Cogswell, F. N. (1981 a), *Polymer Melt Rheology*. London: Geo Goodwin, pp. 15–38.

Cogswell, F. N. (1981 b), *Polymer Melt Rheology*. London: Geo Goodwin, pp. 135–136.

Cogswell, P. N. (1975), *Journée Calendrage Papier d'une Réunion Group Française d'Etudes et d'Application des Polymeres*, Section Lyonaise: Niviere, J. (Ed.), p. 6.

Cox, W. P., Merz, E. H. (1958), *J. Polym. Sci. 28*, 619.

Coxon, L. D., White, J. R. (1980), *Polym. Eng. Sci. 20*, 230.

Crane, R. A., Vachon, R. I., Khader, M. S. (1977), *Proc. 1st Symp. Thermophys. Prop.*, Geithersburg, MA: ASME, pp. 109–123.

Davies, G. J. (1973), *Solidification and Casting*. London: Appl. Sci. Publ., pp. 180–185.

Dow, J. H., Sacks, M. D., Shenoy, A. V. (1988), *Ceram. Trans., Vol. 1, Ceram. Powder Sci. 2*, Part A, 380.

Duda, J. L., Vrentas, J. S., Ju, S. T., Lin, H. T. (1982), *AIChE J. 28*, 279.

Ebell, P. C., Hemsley, D. A. (1981), *Rubber Chem. Technol. 54*, 698.

Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1986), *Int. J. High Technol. Ceram. 2*, 1 and 249.

Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1987 a), *J. Mater. Sci. 22*, 269.

Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1987 b), *Br. Ceram. Trans. J. 86*, 81.

Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1987 c), *J. Mater. Sci. 22*, 2267.

Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1987 d), *Materials and Design 8*, 284.

Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1988), *Materials and Design 9*, 85.

Edirisinghe, M. J., Shaw, H. M., Tomkins, K. L. (1992 a), *Ceram. Int. 18*, 193.

Edirisinghe, M. J., Tomkins, K. L., Patching, M. (1992 b), *Ceram. Trans. 26, Forming Sci. Technol. Ceram.*: Cima, M. J. (Ed.). Westville, OH: Am. Ceram. Soc., pp. 165–172.

Eilers, H. (1941), *Kolloid Z. 97*, 313.

Einstein, A. (1956), *Investigations on the Theory of Brownian Movement*: Further, R. (Ed.). New York: Dover Publ., p. 55.

Ess, J. W., Hornsby, P. R., Lin, S. Y., Bevis, M. J. (1984), *Plast. Rubber Proc. Appl. 4*, 7.

Evans, J. R. G. (1990), in: *New Materials and their Application*: Holland, D. (Ed.). Bristol, U. K.; Inst. of Physics, pp. 25–32.

Evans, J. R. G. (1993), *Proc. Int. 4th Ceramitec Symp., Dtsch. Keram. Ges., Wiesbaden*, pp. 81–106.

Evans, J. R. G., Edirisinghe, M. J. (1991), *J. Mater. Sci. 26*, 2081.

Evans, J. R. G., Edirisinghe, M. J., Wright, J. K., Crank, J. (1991), *Proc. Roy. Soc. A 432*, 321.

Fanelli, A. J., Silvers, R. D., Frei, W. S., Burlew, J. V., Marsh, G. B. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1833.
Farris, R. J. 81968), *Trans. Soc. Rheol. 12*, 281.
Farrow, G., Conciatori, A. B. (1984), European Patent 0114746.
Ferry, J. D. (1970), *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed. New York: Wiley, pp. 313–318.
Francis, J. L., Pardoe, P. G. A. (1970), in: *Applied Science in the Casting of Metals*: Strauss, K. (Ed.). Oxford, U.K.: Pergamon, pp. 467–486.
Gauthier, F., Goldsmith, H. L., Mason, S. G. (1971), *Trans. Soc. Rheol. 15*, 297.
German, R. M. (1987), *Powder Metall. 23*, 237.
German, R. M. (1990a), *Powder Injection Moulding*. Princeton, N.J.: Metal Powder Ind. Fed., p. 163.
German, R. M. (1990b), *Powder Injection Moulding*. Princeton, N.J.: Metal Powder Ind. Fed., pp. 311–313.
Greener, J., Evans, J. R. G. (1993), *M. Mater. Sci. 28*, 6190
Gregg, S. J., Sing, K. S. W. (1982), *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press, p. 62 and p. 238.
Gregory, J. (1978), in: *The Scientific Basis of Flocculation*: Ives, K. J. (Ed.). Alphen aan den Rijn, Netherlands: Sijthoff and Hoordhoff, pp. 101–130.
Hale, D. K. (1976), *J. Mater. Sci. 11*, 2105.
Hammond, P., Evans, J. R. G. (1991), *J. Mater. Sci. Lett. 10*, 294.
Hammond, P. D., Evans, J. R. G. (1995), *J. Euro. Ceram. Soc. 15*, 117.
Hands, D., Horsfall, F. (1977), *Rubber Chem. Technol. 50*, 253.
Hansen, R. H. (1970), in: *Thermal Stability of Polymers*, Vol. 1: Conley, R. T. (Ed.). New York: Marcel Dekker, pp. 153–187.
Haunton, K. M., Wright, J. K., Evans, J. R. G. (1990), *Br. Ceram. Trans. J. 89*, 53.
Hausner, H. (1993), *Proc. 4th Int. Ceramitec Symp. Dtsch. Keram. Ges., Wiesbaden*, pp. 107–121.
Herrmann, E. R. (1966), U.S. Patent 3234308.
Hess, W. M. (1991), *Rubber Chem. Technol. 64*, 386.
Hess, W. M., Garret, M. D. (1971), *J. Oil Col. Chem. Assoc. 54*, 24.
Hess, W. M., Ban, L. L., McDonald, G. C. (1969), *Rubber Chem. Technol. 42*, 1209.
Hildebrand, J. H. (1977), in: *Structure-Solubility Relationships in Polymers*: Harris, F. W., Seymour, R. B. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 1–10.
Huether, W. (1986) WO Patient 8605424. CA106(22):177671c.
Hunt, K. N., Evans, J. R. G. (1991), *J. Mater. Sci. Lett. 10*, 730.
Hunt, K. N., Evans, J. R. G., Woodthorpe, J. (1988a), *Br. Ceram. Trans. J. 87*, 17.
Hunt, K. N., Evans, J. R. G., Woodthorpe, J. (1988b), *Polym. Eng. Sci. 28*, 1572.
Hunt, K. N., Evans, J. R. G., Woodthorpe, J. (1991a), *J. Mater. Sci. 26*, 285.
Hunt, K. N., Evans, J. R. G., Woodthorpe, J. (1991b), *J. Mater. Sci. 26*, 292.
Hunt, K. N., Evans, J. R. G., Woodthorpe, J. (1991c), *J. Mater. Sci. 26*, 2143.
Hunt, K. N., Evans, J. R. G., Woodthorpe, J. (1991d), *J. Mater. Sci. 26*, 5229.
Hyatt, I. S., Hyatt, J. W. (1872), U.S. Patent 133229.
Inoue, M., Sakai, T. (1987), Jpn. Kokai Tokkyo, Koho 62270458. CA108(12): 99977g.
Inoue, M., Kihora, Y., Arakida, Y. (1989), *Interceram. 38 (2)*, 53.
Irving, H. F., Saxton, R. L. (1967), in: *Theory and Practice*, Vol. 1: Uhl, V. W., Gray, J. B. (Eds.), New York: Academic Press, pp. 169–224.
Israelachvili, J. N. (1991a), *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. London: Academic Press, p. 298.
Israelachvili, J. N. (1991b), *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. London: Academic Press, p. 178.
Issitt, D. A., James, P. J. (1986), *Powder Metall. 29*, 259.
James, D. E. (1968), *Polym. Eng. Sci. 8*, 241.
Johnsson, A., Carlstrom, E., Hermansson, L., Carlsson, R. (1983), *Proc. Br. Ceram. Soc. 33*, 139.
Kandori, T., Kobugashi, S., Waila, S., Kamizaito, O. (1987), *J. Mater. Sci. Lett. 6*, 1356.
Katagiri, T. (1990), *Powder Metall. Int. 22*, 37.
Katayama, K., Watanabe, T., Matoba, K., Katoh, N. (1986), Society of Automotive Engineers Tech. Paper 861128.
Kato, S., Inoue, K. (1990), German Patent 3942745 (A1). CA113(14): 119886k.
Kendall, K. (1988), *Powder Metall. 31*, 28.
Kerner, E. H. (1956), *Proc. Phys. Soc. B69*, 802.
Kitano, T., Kataoka, T., Shirota, T. (1981), *Rheol. Acta 20*, 207.
Kobayashi, K., Furuta, M., Maeno, Y. European Patent 0034056.
Kostic, B., Zhang, T., Evans, J. R. G. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 2773.
Kubat, J., Szalanczi, A. (1974), *Polym. Eng. Sci. 14*, 873.
Kubat, J., Petterman, J., Rigdhal, M. (1975), *Mater. Sci. Eng. 19*, 185.
Kumagai, M., Aoba, T. (1988), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 63239143. CA110(10): 81347h.
Kuwabara, M., Inoue, M. (1988), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 63265849 (A2). CA110(20): 178332n.
Landel, R. F., Moser, B. G., Bauman, A. J. (1965), *Proc. 4th Int. Conf. Rheol.*, Part, 2.
Lee, E. H. (Ed.). New York: Interscience, pp. 663–692.
Lange, F. F. (1973), *J. Am. Ceram. Soc. 56*, 445.
Lange, F. F. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 83.
Lange, F. F., Metcalf, M. (1983), *J. Am. Ceram. Soc. 66*, 398.
Lee, D. I. (1969), *Trans. Soc. Rheol. 13*, 273.
Lee, D., Hens, K. F., Najmi, L., Fox, R. T. (1989), *Adv. Powder Metall. 3*, 1.
Leigh-Dugmore, C. H. (1956), *Rubber Chem. Technol. 29*, 1303.
Leriche, A., Deletter, M. (1986), *Proc. Adv. Ceram., Proc. Workshop Mtg.*: Morgan, J. S. (Ed.). Madrid, Spain: Soc. Esp. Ceram. Vidrio, pp. 157–167.

Lewis, H. D., Goldman A. (1966), *J. Am. Ceram. Soc. 49*, 323.
Lindquist, K., Carlstroem, E., Persson, M., Carlsson, R. J. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 99.
Maeda, K. (1987), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 61006172. CA 104(18): 154481k.
Maeda, K. (1989a), Jpn. Kokai, Tokkyo Koho 01308862 (192). CA113(14): 119834s.
Maeda, K. (1989b), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 01249650 (A2). CA113(4):28211v.
Mangels, J. A. (1978), in: *Ceramics in High Performance Applications II*: Burke, J. J., Lenoe, E. N., Katz, R. N. (Eds.). Massachusetts: Brook Hill Publ., pp. 113–130.
Markhoff, C. J, Mutsuddy, B. C., Lennon, J. W. (1984), *Advances in Ceramics*, Vol. 9, *Forming of Ceramics:* Mangels, J., Messing, G. L. (Eds.). Columbus, OH: ACS, pp. 246–250.
Maron, S. H., Pierce, P. E. (1956), *J. Colloid Sci. 11*, 80.
Masia, S., Calvert, P. D., Rhine, W. E., Bowen, H. K. (1989), *J. Mater. Sci. 24*, 1907.
Matar, J. A., Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G., Twizell, E. H. (1993), *J. Mater. Res. 8*, 617.
Matar, S. A., Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G., Twizell, E. H., (1995), *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
Matkin, D. I., Denton, I. E., Valentine, T. M., Warrington, P. (1973), *Proc. Br. Ceram. Soc. 22*, 291.
Maxwell, J. C. (1892), *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Vol. 1, 3rd ed. Oxford, U.K.: Clarendon Press, p. 440.
McLean, A. F., Fisher, E. A. (1981), Final Report AMMRC-TR-81-14. Watertown, MA: Army Materials and Mechanics Research Center.
Menges, G., Koenig, D., Luettgens, R., Sarholz, R., Schuermann, E. (1980), *Plastikverarbeiter 31*, 185.
Middleman, S. (1977), *Fundamentals of Polymer Processing*. New York: McGraw-Hill, pp. 295–353.
Milewski, J. V. (1986), *Adv. Ceram. Mat. 1*, 36.
Mills, N. J. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 558.
Mills, N. J. (1983), *Plast. Rubber Proc. Appl. 3*, 181.
Mine, T., Komazaki, S. (1985), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 60210570. CA104(18): 154450z.
Mohram, J. T., Taylor, R. (1991), in: *International Encyclopaedia of Composites*, Vol. 5: Lee, S. M. (Ed.). New York: VCH, pp. 476–496.
Mooney, M. (1951), *J. Colloid Sci. 6*, 162.
Müller-Zell, A., Schwarzmeier, R. (1983), *Keram. Z. 35*, 524.
Mutsuddy, B. C. (1983a), *J. Ind. Res. Dev. 25*, 76.
Mutsuddy, B. C. (1983b), *Proc. Br. Ceram. Soc. 33*, 117.
Mutsuddy B. C. (1987a), *Adv. Ceram. Mater. 2*, 213.
Mutsuddy, B. C. (1987b), *Ceram. Int. 13*, 41.
Mutsuddy, B. C. (1989), *Am. Ceram. Soc. Bull. 68*, 1796.
Mutsuddy, B. C. (1990), *Langmuir 6*, 24.
Nagai, T., Yamanashi, H., Hachimori, H. (1990), U.S. Patent 4898902.
Neil, J. T., Norris, D. A. (1988), *ASME Tech. Paper 88-GT-193*, pp. 1–6.
Newfield, S. E., Gac, F. D. (1978), *Injection Mouldable Ceramics*. Los Alamos Scientific Laboratory Report LA6960 UC25.
Nogueira, R. E. F. Q., Edirisinghe, M. J., Gawne, D. T. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 6525.
Ogbobe, O., Hemsley, D. A. (1989), *Ind. J. Technol. 27*, 409.
Ohnsorg, R. W. (1979), U.S. Patent 4144207.
Okumura, M. (1984), German Patent 3409385. CA102(4): 30765v.
Parkinson, C., Matsumoto, S., Sherman, P. (1970), *J. Coll. Interf. Sci. 33*, 150.
Patat, F., Killmann, E., Schliebener, C. (1966), *Rubber Chem. Technol. 39*, 36.
Payne, A. R. (1965), *J. Appl. Polym. Sci. 9*, 2273.
Pett, R. A., Rao, V. D. N., Qaderi, S. B. A. (1981), U.S. Patent 4265794
Pinwill, I. E., Ahmad, F., Allan, P. S., Bevis, M. J. (1992), *Powder Metall. 35*, 107.
Priel, Z., Silberberg, A. (1978), *J. Polym. Phys. 16*, 917.
Prosser, J. (1985), *Polym. Paint Col. J. 175*, 390.
Pujari, V. K. (1988), *Ceram. Trans. 1 (Ceram. Powder Sci. 2, Part B)*, 635.
Pujari, V. K. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1981.
Rache, H. H., Felt, T. (1971), *Dtsch. Verb. Materialprüfung 13*, 37.
Rashid, H., Evans, J. R. G. (1991), *Ceram. Int. 17*, 259.
Rashid, H., Hunt, K. N., Evans, J. R. G. (1991a), *J. Euro. Ceram. Soc. 8*, 329.
Rashid, H., Lindsay, K., Evans, J. R. G. (1991b), *J. Euro. Ceram. Soc. 7*, 165.
Renlund, G. M., Curtis, A. (1986), U.S. Patent 4571414.
Ribeiro, C. A., Vargas, H., Galembeck, J. (1981), *Electron Microscopy 30*, 148.
Rivers, R. D. (1978), U.S. Patent 4113480.
Rumpf, H. (1962), *Proc. Int. Symp. Agglomeration*: Knepper, W. A. (Ed.). London: Interscience, p. 379.
Rutherford, D. J., Simpson, L. A. (1985), *J. Coatings Techol. 57*, 75.
Rwei, S. P., Manas-Zloczower, I., Feke, D. L. (1990), *Polym. Eng. Sci. 30*, 701.
Saito, K., Tanaka, T., Hibino, T. (1976), U. K. Patent 1426317.
Sakai, T., Kawabata, Y., Inoue, M., Kihara, Z. (1986), Jpn. Kokai Tokkyo, Koho 61006172. CA104(18): 154481k.
Sanpei, H., Aoba, T., Kumagi, M., Kohn, T. (1988), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 53233038, CA110(10): 81335c.
Schofield, J. D. (1990), in: *Recent Developments in the Technology of Surfactants, Critical Reports on Applied Chemistry*, Vol. 30: Porter, M. R. (Ed.). Amsterdam: Elsevier, pp. 35–63.
Schwartzwalder, K. (1949), *Am. Ceram. Soc. Bull. 28*, 459.
Seno, Y., Fujii, H., Narase, T. (1985), *Aichi-ken Kogyo, Gijutsi Sentra Hokuka 21*, 25. CA105(20): 177241s.

Sheppard, L. M. (1991), *Am. Ceram. Soc. Bull. 70*, 692.
Sherman, P. (1970), *Proc. 5th Int. Conf. Rheol.*: Onogi, S. (Ed.). Baltimore: University Park Press, pp. 327–338.
Shimizu, Y., Tanemura, M., Sumita, M., Miyadea, N., Miyasaka, K. (1986), *SEN-I Gakkaishi 42*, T261.
Shung, M. C., Hitachi Corp. (1961), Japanese Patent 7883.
Skinner, S. J., Taylor, W. (1960), *Trans. J. Plast. Inst. 28*, 237.
Song, J., Evans, J. R. G. (1993a), *J. Euro. Ceram. Soc. 12*, 467.
Song, J., Evans, J. R. G. (1993b), *Process. Adv. Mater. 3*, 193.
Song, J. H., Evans, J. R. G. (1994), *J. Mater. Res. 9*, 2386.
Song, J. H., Evans, J. R. G. (1995), *Ceram. Int.*, in press.
Spencer, R. S., Gilmore, G. D. (1949), *J. Appl. Phys. 20*, 502.
Spencer, R. S., Gilmore, G. D. (1950), *J. Appl. Phys. 21*, 523–526.
Stangle, G. C., Aksay, I. A. (1990), *Chem. Eng. Sci. 45*, 1719.
Stedman, S. J., Evans, J. R. G., Woodthorpe, J. (1990a), *J. Mater. Sci. 25*, 1833.
Stedman, S. J., Evans, J. R. G., Woodthorpe, J. (1990b), *Ceram. Int. 16*, 107.
Stedman, S. J., Evans, J. R. G., Brook, R. J., Hoffmann, M. J. (1993), *J. Euro. Ceram. Soc. 11*, 523.
Strivens, M. A. (1952), U.K. Patent 779242.
Stromberg, R. R. (1967), in: *Treatise on Adhesion and Adhesives*, Vol. 1: Patrick, R. L. (Ed.). New York: Marcel Dekker, pp. 69–118.
Stromberg, R. R., Tutas, D. J., Passaglia, E. (1965), *J. Phys. Chem. 69*, 3955.
Sturges, R. F. (1949), U.K. Patent 12480.
Suetsuga, Y. (1990), *Int. Polym. Proc. V*, 184.
Suetsuga, Y., Kikutani, T., Kya, T., White, J. L. (1990), *Colloid Polym. Sci. 268*, 118.
Sugano, T. (1983), *Proc. 1st Symp. Res. Dev. Basic Technol. Future Ind. Tokyo*: Japan Technol. Assoc., pp. 67–84.
Suguwara, J. (1986), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 61053149. CA104(26): 229430d.
Sweeney, K. H., Geckler, R. D. (1954), *J. Appl. Phys. 25*, 1135.
Szekely, J., Evans, J. W., Sohn, H. Y. (1976), *Gas-Solid Reactions*. New York: Academic Press, pp. 65–107.
Tadmor, Z., Gogos, C. G. (1979), *Principles of Polymer Processing*. New York: Wiley, pp. 404–463.
Tandon, R., Green, D. J. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2628.
Tanford, C. (1967), *Physical Chemistrys of Macromolecules*. New York: Wiley, p. 150.
Taylor, D., Rutzler, J. E. (1958), *Ind. Eng. Chem. 50*, 928.
Taylor, R. (1991), in: *International Encyclopaedia of Composites*, Vol. 5: Lee, S. M. (Ed.). New York: VCH, pp. 530–548.
Ter Maat, J. H. H., Ebenhoch, J., Sterzel, H. J. (1991), *4th Int. Symp. Ceram. Mater. Comp. for Engines*, Gotenberg, Sweden.
Thomas, M. S., Evans, J. R. G. (1988), *Br. Ceram. Trans. J. 87*, 22.
Titomanlio, G., Drucato, V., Kamal, M. R. (1987), *Int. Polym. Proc. 1*, 55.
Treuting, R. G., Read, W. T. (1951), *J. Appl. Phys. 22*, 230.
Tsai, D. S. (1991), *AIChE J. 37*, 547.
Tsao, I., Danforth, S. C. (1993), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 2977.
Tummala, R. R. (1988), *Am. Ceram. Soc. Bull. 67*, 752.
Tylecote, R. F. (1962), *Metallurgy in Archaeology*. London: Arnold, p. 107.
van Krevelen, D. W. (1972a), *Properties of Polymers*. Amsterdam: Elsevier, pp. 67–79.
van Krevelen, D. W. (1972b), *Properties of Polymers*. Amsterdam: Elsevier, pp. 223–229.
van Krevelen, D. W. (1972c), *Properties of Polymers*. Amsterdam: Elsevier, pp. 55–65.
Vand, V. (1948), *Phys. Chem. 52*, 277.
Vegvari, P. C., Hess, W. M., Chirico, V. E. (1978), *Rubber Chem. Technol. 51*, 817.
Vondracek, P., Vys, S. B. (1985), *Sk. Chem.-Technol. Praze, Prague Poly. Chem. Wastnosti. Z. Pracov. 512*, 41.
Wada, S., Masaki, H., Kamitori, T. (1986), Jpn. Kokai Tokkyo Koho 61101447. CA105(12): 101643d.
Waterfield, C. G., Peacock, J. (1973), *Soc. Plast. Eng. Tech. Paper 19*, 393.
Wei, G. C., Becker, P. F. (1985), *Bull. Am. Ceram. Soc. 64*, 298.
Weidenbaum, S. S. (1958), in: *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 2: Drew, T. B., Hoopes, J. W. (Eds.). New York: Academic Press, pp. 209–234.
Weir, F. E. (1963), *SPE Trans. 3*, 32.
Weir, F. E., Doyle, M. E., Norton, G. D. (1963), *SPE Trans. 3*, 37.
Westman, A. E. R., Hugill, H. R. (1930), *J. Am. Ceram. Soc. 13*, 767.
Wiech, R. E. (1980), U.S. Patent 4197118.
Wiech, R. E. (1981a), European Patent 0032403.
Wiech, R. E. (1981b), European Patent 0032404.
Wiech, R. E. (1983), U.S. Patent 4415528.
Wiech, R. E. (1986), U.S. Patent 4602953.
Wildemuth, C. R., Williams, M. C. (1984), *Rheol. Acta 23*, 627.
Willermett, P. A., Pett, R. A., Whalen, T. J. (1978), *Am. Ceram. Soc. Bull. 57*, 744.
Wilson, F. C. (1990), in: *Proc. Poly. Based Mol. Compos. Symp.*, Vol. 171: Schaefer, D., Mark, J. E. (Eds.). Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc., pp. 413–418.
Wright, J. K., Evans, J. R. G. (1991a), *Ceram. Int. 17*, 79.
Wright, J. K., Evans, J. R. G. (1991b), *J. Mater. 26*, 4897.
Wright, J. K., Evans, J. R. G., Edirisinghe, M. J. (1989), *J. Am. Ceram. Soc. 72*, 1822.

Wright, J. K., Thomson, R. M., Evans, J. R. G. (1990a), *J. Mater. Sci. 25*, 149.
Wright, J. K., Edirisinghe, M. J., Zhang, J. G., Evans, J. R. G. (1990b), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2653.
Yamazaki, T., Hoshi, K., Torii, T. (1985), *Aichi-ken Tokoname Yogyo Gijutsu Senta Hokaku 12*, 21. CA104(18): 154216c.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1989), *J. Euro. Ceram. Soc. 5*, 165.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1990a), *J. Euro. Ceram. Soc. 6*, 15.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1990b), *J. Mater. Sci. Lett. 9*, 673.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1991a), *J. Euro. Ceram. Soc. 7*, 155.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1991b), *J. Euro. Ceram. Soc. 7*, 405.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1992a), in: *Processing Properties and Applications of Metallic and Ceramic Materials*: Loretto, M. H., Beevers, C. J. (Eds.). Birmingham, U.K.: MCE Publ., pp. 79–84.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1992b), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 2260.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1993a), *J. Mater. Res. 8*, 187.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1993b), *J. Am. Ceram. Soc. 76*, 481.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1993c), *Br. Ceram. Trans. J. 92*, 146.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1993d), *M. Mater. Res. 8*, 345.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1993e), *Ceram. Int. 19*, 367.
Zhang, T., Evans, J. R. G. (1993f), *J. Euro. Ceram. Soc. 12*, 51.
Zhang, J. G., Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1989a), *J. Euro. Ceram. Soc. 5*, 63.
Zhang, J. G., Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1989b), *Proc. Br. Ceram. Soc. 42*, 91.
Zhang, J. G., Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1989c), *Ind. Ceram. 9*, 72.
Zhang, T., Evans, J. R. G., Dutta, K. K. (1989d), *J. Euro. Ceram. Soc. 5*, 303.
Zhang, T., Evans, J. R. G., Rees, D. W. A. (1992), *Strain 28*, 107.

一般阅读资料

Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G. (1986), "Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Moulding"; *Int. J. High Technol. Ceram. 2*, 1–31, 249–278.
German, R. M. (1990), *Powder Injection Moulding*. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation.
Israelachvili, J. N. (1991), *Intermolecular and Surface Forces*. London: Academic Press.
Mutsuddy, B. C., Ford, R. G. (1995), *Ceramic Injection Moulding*. London: Chapman & Hall.
Napper, D. H. (1983), *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. London: Academic Press.
Richerson, D. W. (1992), *Modern Ceramic Engineering*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker.
Rubin, I. I. (1973), *Injection Moulding Theory and Practice*. New York: Wiley.

9 单　　晶

Anthony L. Gentile

American Association for Crystal Growth, Thousand Oaks, CA, U. S. A.

Frank W. Ainger

Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, PA, U. S. A.

(汪长安译　关振铎　黄　勇校)

目　录

符号与缩语表

$A.B$	混合物组分
C	混合物数目
E	低共熔点
F	自由度
k	分布或偏析系数
P	平衡气压下存在的相数
T	温度
T_c	居里温度
ΔT	温度变化
$\Delta T/\Delta x$	温度梯度
Δx	加热炉中距离
X	组成
ACRT	加速坩埚旋转技术
ALE	原子层外延
BST	钛酸钡锶
CVD	化学气相沉积
EO	电光
KTN	钽铌酸钾
LEC	液相密封 Czochralski
LHPG	激光加热基座生长
MBE	分子束外延生长
MOCVD	金属-有机化学气相沉积
MOMBE	金属-有机分子束外延生长
OMVPE	有机-金属气相外延生长
PC	多晶
PVD	物理气相沉积
PZT	锆钛酸铅
rf	无线电频率
TSSG	顶端籽晶溶液生长
YBCO	钇钡铜氧(超导体)

• p. 315 •

9.1 引　言

陶瓷被定义为无机非金属材料或物品(NAS,1968)。它可以是多晶体、玻璃、或其复合体,也可以是单晶体。单晶体被定义为有规律重复的原子几何学骨架(称为晶格)在宏观的扩展,它含有一种或多种元素,尺寸从显微尺度到块状晶体(或薄膜)。因此,人们期望块状单晶(块晶)和单晶薄膜不含晶界,其组成原子有连续、重复的对称性。相反,陶瓷可以是一种许多微小单晶晶粒的集合体,以一种多晶的形式出现,晶粒的结晶学取向是随机的。陶瓷工艺被认为是(NAS,1968)一种科学和技术的结合,这种结合最初是按照其实际应用对性能的特定要求来开发陶瓷产品,最终达到可靠地制造。相应的单晶工艺就是单晶的合成或生长过程。

许多传统的陶瓷材料以单晶的形式已得到了广泛的应用。单晶体或陶瓷在一些器件上(如激光器、热电探测器)已显示出了一定的应用。然而,由于性能各向异性的差异,在大多数情况下这些器件用陶瓷比用单晶体效率低,甚至比计算预测的低。

在本章中着重讨论简单或复杂的耐火氧化物(高熔点)。这些材料包括 A_xO_y 型的简单氧化物,如 SiO_2,Al_2O_3,MgO,TiO_2,ZrO_2,也包括 ABO_3 型的复杂结构,其中 B 可以是 Nb,Ta,Ti 或 Zr 元素;A 可以是 Na,K,Ca,Ba,Sr,Pb 元素。其它耐火材料包括尖晶石结构(如 $MgAl_2O_4$)、石榴石结构(包括铝硅酸盐和稀土石榴石),以及其它铝酸盐、硼酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐,包括碳化物、硼化物和氮化物也将在本章中进行广泛地讨论。本章中还将讨论许多适用于这些化合物的生长技术。

在这些材料中,主要是在带电原子或原子团之间产生键合作用,如离子键。关于离子半径和配位数已有现成的数据可以利用。配位数表示在一个阴离子或金属阳离子周围所存在的阳离子数。可以认为配位数是决定某些性能的一个主要因素,如铁电性和非线性性能。

极性材料因为其非线性的光学性能而引起了人们很大的兴趣,这种非线性的光学性能(大的非线性系数)导致了有效的电-光变换、二次(或更高)谐波振荡、频率转换和光参量振荡,在可见光到近红外线的波长范围内都能起作用。在这些过程中,不同频率的各种光学场之间的能量转换是由一种与场有关的介电常数引起的。电-光转换是以晶体光性能的变换为基础的,这种晶体光性能的变换又是借助于外部电场而产生的。在光参量振荡中,一个固定频率的跃迁波可转换为一个更高频率的信号和一个低频闲频波。相位匹配的条件由于温度或晶体取向(角度位置)的改变而改变,这种改变允许信号或闲频波长的调节。那么,对这种在电光装置上可利用的光性晶体(无条纹)的需要很自然地导致了一些氧化物单晶生长技术的发展。

• p. 316 •

关于晶体生长方面的内容在本系列丛书的第 16 卷(第 2 章,第 2.7 节)中也将进行讨论。

9.2 晶体和结晶学

从结晶学的观点来看,一种晶体中原子的空间排布形成了一种单胞,即所定义的最小

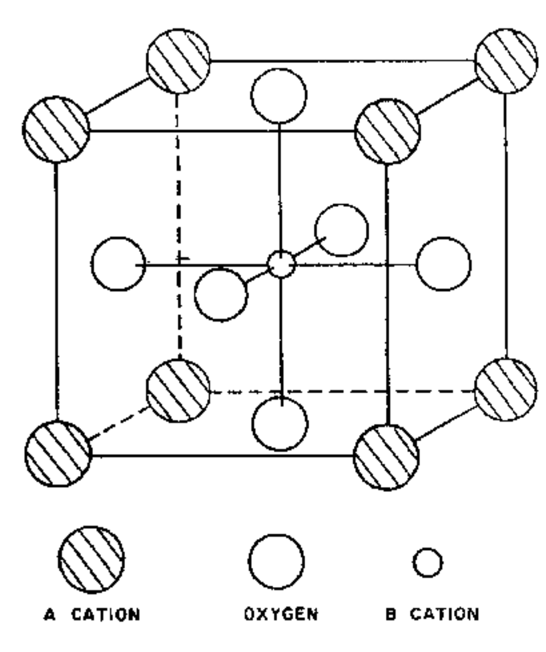


图 9-1 钙钛矿(ABO_3)结构

结晶学重复单元。也就是说,当单胞在相同的方位上通过简单地平移而被复制时,足够多数量的原子经重复排列而形成整个晶体中原子的三维排列关系。图 9-1 显示了铁电体结构中一类重要的钙钛矿单胞结构。钙钛矿名称取自于钙钛矿 $CaTiO_3$ 矿物,这种矿物与其它 ABO_3 型晶体是等结构的,其中 A=Ca,Ba,Sr,K,Na,Li 等,B=Nb,Ta,Ti,Zr 等。在这种立方钙钛矿单胞中,金属离子 B(=Ti[1])位于基本立方体的中心位置,阴离子 X(=O)位于立方体的面心位置,这些面心位置的阴离子形成了一个八面体间隙,金属离子 B 就位于这个八面体间隙中,即 BX_6 八面体。*

这种单胞通常并不能用一种简单的化学式来表示其组成元素的总比例。单胞以无限的方式在三维延伸就形成了单晶体。这种单胞决定了晶体的基本对称性,以此可以将晶体划分为七个晶系。在本系列丛书的第一卷第一章中对结晶学方面进行了广泛的讨论。

对许多电子和光学方面的应用,人们可以根据化学成分和结构特性来选择有用的晶

CRYSTAL SYMMETRY

SYSTEM	POINT GROUP
CUBIC	23, M3, 432, $\bar{4}$3M, M3M
HEXAGONAL	6, $\bar{6}$, 6/M, 622, 6MM, $\bar{6}$M2, - 6/MMM
TRIGONAL	3, $\bar{3}$, 32, 3M, $\bar{3}$M
TETRAGONAL	4, $\bar{4}$, 4/M, 422, 4MM, $\bar{4}$2M 4/MMM
ORTHORHOMBIC	222, MM2, MMM
MONOCLINIC	2, M, 2/M
TRICLINIC	1, $\bar{1}$

图 9-2 纵向电光晶体的点群

1) 原文中有误,Ca 应改为 Ti。——译者注

体。在那些缺少反演对称性(非中心对称性)的晶体中可以观察到线性的电光(EO)效应;而在具有反演对称性的晶体中,就不出现这种线性的电光效应(Yariv,1967),而描述介电张量对电场的依赖性主要是二次项。一些最好的"二次"EO材料是铁电体,在居里温度以上(即仲电相)起作用。这说明了光指数的变化与诱导极化有更基本的联系,而与外加电场的关系较小。在这个范围内,电极化率是与温度有关的。图9-2说明了纵向的电光效应,特殊的点群包含具有纵向(调制器场与光传播方向一致)或横向(场方向与光传播方向垂直)电光效应的晶体化合物。尽管我们可以从这些点群中选择EO晶体,但是我们很难根据目前的知识来预测这种电光效应的大小。然而,关于EO系数,Shih和Yariv(1980,1982)在结构特性的基础上(特别是键长及键角),对GaAs和CdTe等二元化合物进行了理论计算,这些计算与实测的结果达到了很好的吻合。关于ABO_3型化合物的计算还不是很精确。附加的理论和实验工作最终需要在许多领域中进一步发展实验装置,包括单晶材料的合成和评价技术。在具有相似化学成分的陶瓷体中所表现出的许多不同的性能,特别是光学、光电和铁电性。可以用这种单晶体的内部结构的延续变化来解释。

• p. 317 •

9.2.1 晶体中的铁电性

如果一种晶体表现出可逆的自发极化,则这种晶体就是铁电体(Megaw,1957)。铁电体也是一种热电体,具有可逆的自发极化,在高于居里温度T_c时极化强度趋向零。在居里点时,极化相转变成非极性,即中心对称,而且极化相存在着一种介电异常现象,即根据居里-外斯定律,介电常数在居里点处达到一个最大值,然后在高于居里温度时介电常数减小。当铁电晶体冷却到居里点T_c时,它自发地极化成为铁电畴,铁电畴的方向由空间群和晶体结构所决定。为了使内部应变减至最小,铁电畴要与那些可以满足这个条件的极性结晶学结构相适应。因此,为了得到单一铁电畴的晶体,当冷却到居里点T_c时,在要求的极化方向上就需要外加的电或机械应力。

• p. 318 •

有一些相关的材料在点阵尺度上存在着排列的偶极子,但是由于它们在反平行方向上排列的相互补偿而表现出非极性。这些就是所谓的反铁电体,通常具有与极性形式相近的自由能。一些反铁电体可以通过应力、电场或化学作用转化成极性形式——强制铁电体,如锆酸铅$PbZrO_3$就是一个主要的例子。

在ABO_3型化合物中,B=Ti,Nb等,典型的是形成六配位数的多面体,在铌或钛原子周围的氧原子形成一个八面体结构,如图9-3所示。这种原子排列的形状或变形与B原子的位置有关,在铁电转换和非线性性能方面起着本质的作用。B离子在氧多面体中的移动形成了一种对钙钛矿化合物中铁电性的简单而微观的描述。

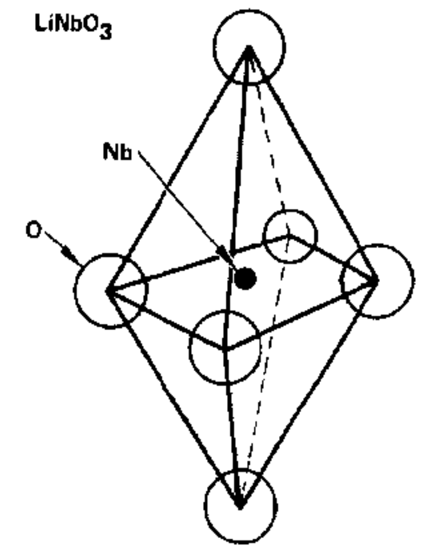


图9-3 铌(Nb)八面体

铁电转换的次序为

立方→四方→斜方→菱方

例如，在 $BaTiO_3$ 和 $KNbO_3$ 中，当 B 离子(Nb^{5-}、Ti^{4+})沿着(100)、然后是(110)、最后是(111)而依次地移动时，所发生的铁电性转换可以用来很好地理解上述铁电变换的次序。这是一种典型的位移型铁电转化机理。由此可以定义位移型和有序无序型铁电体之间的区别。有序无序型铁电体主要是以在铁电相中原始存在的永久性偶极子为特征(Rytz，1983)。热扰动与偶极子-偶极子相互作用的竞争在居里温度使得偶极子的排列消失(理想的为绝对零)。在顺电相中，偶极子取向无序。在位移型铁电体中，在铁电相中产生的偶极子通过原子朝着具有更高对称性的位置位移，而消失在顺电相中。

最近的研究工作(Müller，1981；Müller 等，1982；Burns 和 Dacol，1982)指出了铁电转化同时显示了位移和有序无序特征，其中以某一种特征为主，但是并不排除另一种特征。这就是说明了为什么 $BaTiO_3$ 并不是唯一的例子，而指出需要进一步地研究多晶和单晶的铁电体。

· p. 319 ·

许多氧化物铁电体显示了钙钛矿结构，并且具有高的自发极化强度和介电常数，从而决定了它们具有热电性、压电性和电光特性。由于低成本和高产率技术，多晶陶瓷已经成功地在电容器、热探测器和压电元件等部件中成功地得到了商业化应用，但是对于铁电性的单畴晶体仍然存在着重要的应用，特别是要求具有高的性能参数和光特性的场合。这样的晶体可以是块体的，也可以是薄膜形式，主要视应用情况而定。

9.3 单晶的生长

单晶的生长指的是单晶体的形成过程。陶瓷氧化物的制备工艺可以通过化学合成来进行，例如多晶钛酸钡就可以通过以下两种方法来合成：

固相反应法：

$$BaCO_3 + TiO_2 \xrightarrow{T > 1000℃} BaTiO_3 + CO_2\uparrow \tag{9-1}$$

从溶液中化学沉淀法：

$$Ba(NO_3)_2 + H_2\left[TiO\begin{pmatrix}COO\\COO\end{pmatrix}\right]\cdot nH_2O \rightarrow \tag{9-2}$$

在溶液中

$$BaTiO\begin{pmatrix}COO\\COO\end{pmatrix}_2 \cdot \frac{9}{2}H_2O\downarrow + xH_2O + 2HNO_3 \tag{9-3}$$

(沉淀)

$$BaTiO\begin{pmatrix}coo\\coo\end{pmatrix}_2 \cdot \frac{9}{2}H_2O \xrightarrow{加热、通风} BaTiO_3 + 4CO_2 + H_2\uparrow \tag{9-4}$$

固相反应法[方程(9-1)]一般可用于商业陶瓷材料，因为这种方法便宜，而且也便于其它各种氧化物的置换和掺杂；而化学沉淀法[方程(9-2)至(9-4)]能够达到高纯的形式，可以用于单晶的生长。晶体生长与化学合成是有联系的；有许多方法可以用于单晶的生成。

晶体生长通过一种可控的在单一晶核周围的原子、离子或分子的聚集过程而实现。晶核或成核位置可以是自发形成的，也可以是引入的晶种。单晶生长的方法包括一种可控状态的变化、或相的变化、一直达到固体(凝聚态)状态。这种转变可以在气相、液相、或某些情况下在固体本身中发生。晶体生长的过程经常要用到许多化学、物理学的规律，包括热力学、动力学和流体力学。从本质上讲，晶体生长需要应用这些众多领域中的许多信息，如

需要发展使各成分反应形成一种单一化合物的技术、产生可控成核生长的物理化学环境、加热(或去除热)使化合物过渡到某一种条件,在这种条件下,设定的热交换将在成核位置产生-一种凝聚的状态来形成单晶体。

在本章中重点强调的主要是与耐火氧化物晶体和薄膜合成有关的单晶生长的一些实际内容。尽管晶体生长的理论目前已得到了迅速的发展,但是它也处在不断地改变中,在某些方面也限制了在晶体生长方面的应用。大多数理论模型可以成功地应用于二维晶体生长,但是却不能应用到三维的情况。

• p. 320 •

在详细地讨论晶体生长之前,为了使读者对晶体生长有一个总的认识,我们对晶体生长技术进行了分类,并列举了一些材料作为实例。接着我们将讨论晶体生长参数、相平衡,然后列举出一些目前使用的晶体生长技术的特殊实例,如产生耐火氧化物单晶体,和许多可用于现代科技装置中的具有特殊性能的混合型晶体。

9.4 晶体生长技术的分类

此处关于晶体生长技术的分类(表 9-1)是在 Laudise(1967,1970)研究的基础上提出的。各种晶体生长方法是针对一些特定的材料来说明的,这些特定的材料是在那些实际最常使用的材料中选择的代表。晶体生长技术的选择是借助于相平衡来讨论的。在描述晶体生长技术之前,先简要地介绍一下能量和物质传递的规则。

表 9-1 晶体生长技术的分类(Gentile,1983)

相形态	直接法		间接法	
	生长源	生长技术	生长源	生长技术
液相	熔体[a]	Verneuil 法	熔炼-熔体	慢速冷却法
		Pedestal	(固溶体)	温度微分
		定向凝固法		溶剂蒸发法
		Bridgman		顶端籽晶(等热)
		Stockberger		水热法
		冷却的籽晶法		任何溶剂:含水的,
		Kyropoulos		熔体等
		提拉法		
		Czochralski	反应	化学法,电化学法
		区域精炼技术法		
		浮选区域		
		LHPG		
		熔渣熔融法		
气相	组成的气体	升华-凝聚法	化合物气体	反应-凝聚
	(外延生长)	PVD[b],MBE,		CVD,MOCVD,
		ALE		(MOVPE),等
固相	固体	再结晶	固溶体	外部熔体
		应变		Spinodal 分解
		多晶		

a 如果熔体组成与生长的晶体相同,熔体可以是非化学配比的,但可以直接生长;b PVD,物理气相沉积;MBE,分子束外延;ALE,原子层外延;CVD,化学气相沉积;MOCVD,金属-有机化学气相沉积;MOVPE,金属-有机气相外延。

经美国化学工程师机构允许,引自 Tutorial Lectures in Electrochemical Engineering anc Technology II,AIChE Symposium Series. Vol. 19,No. 229(1983),p144,

在研究确定晶体生长的参数时，我们指出了各种化学热力学和动力学影响。文中简短地介绍了最近的一些与晶体生长理论和实验有明显关系的研究工作。单晶体可以通过许多技术生长，在本文中将详细讨论其中一些技术。

· p. 321 ·

晶体生长技术一般是以第一个提出的人名来命名的(如 Czochralski，Bridgman)，或以一个描述过程的短语来命名，如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)。表 9-1 表示的分类法(Gentile，1983)对 Laudise(1967，1970)首次提出的分类方法进行了少量的改进，其中包含有 Thurmond(1959)的一些观点。主要的区别是当初将晶体生长技术分为两大类：直接的和间接的。然而这些技术还没有分为单晶和多组分的类型。直接的晶体生长技术是直接生长所要的晶体产品，而不包含任何其它组分。这与 Thurmond 的“封闭”系统是一致的，即可类似地定义为“除了凝固过程以外没有向熔体中加入或取走任何东西”。用来生长晶体的相不管是气体、液体或固体，都与生长出的晶体具有相同的总组成(除了少量掺杂或无意中存在杂质的情况)。一个普通而简单的例子从 Al_2O_3 溶池中熔融生长蓝宝石单晶(α-Al_2O_3)，这种 Al_2O_3 熔池中可能含有(也可能不含有)少量的金属“掺杂物”以改善其电学或光学性能，如在蓝宝石中添加 Cr^{3+} 可以制备红宝石激光晶体。Al_2O_3 系统被认为是一种简单的系统，因为这个系统只含有一种金属元素，熔化后形成相同组成的液态熔体，而且从室温到 2050℃熔点范围内无固-固相转变。

间接的生长技术，如 Thurmond 的“非封闭”系统，既包括使用外加成分，也包括作为矿化剂、助熔剂、溶剂或载体等组成成分的过量析出。这些间接的生长技术包括不一致熔融晶体的生长，即在其熔点以上晶体分解析出一种液相和另一种不同组成的固相。间接的生长技术使用的溶剂(如助熔剂或矿化剂)也可用于直接法生长晶体。溶剂或助熔剂经常用来将晶体生长的温度降低到更实用的工况水平，还可避免亚固线下(固-固)的相转变。在直接和间接这两种方法中，为了形成单晶而被改变的相或状态(液相、气相或固相)表示的是在界面上与固态单晶共存的物相。产生这些物相的材料被认为是原材料。

非化学配比的熔体，即熔体的组成从化合物精确的化学式发生了轻微的变化，在本文中将该部分包括在直接法生长晶体的技术中。像 $LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$ 这样的晶体从熔体成分中生长时，虽然熔体组成发生了轻微的变化，但是产生的固态晶体却与熔体的组成相同。因此，这些化合物除了说明一个与化学配比的化合物共存的区域外，也将说明非化学配比的最大熔体组成。

9.5 晶体生长参数选择的基本要点

· p. 322 ·

某一种特定的晶体生长技术和使用的原材料的选择是以被生长晶体材料的物理和化学性能为基础的，包括熔点、组分的蒸汽压和组成的活度等。最后的平衡状态是具有最低自由能的状态。因此对晶体生长来说，必须考虑反应的热力学，并由热力学计算得到对晶体生长者有用的有关第一手数据：相图。尽管晶体生长不是一种平衡状态而是一种稳态的过程，但相图显示了设计晶体生长过程所需的信息。一种简单的二元相图(图 9-4)说明了两组元 A 和 B 之间的温度-组成的关系。从这个相图可以看出，两种化合物分别在温度 T_A

和 T_B(相同地)时熔融而没有分解,因此可以通过直接的晶体生长技术从熔体中生长。同时,这个相图还说明了存在一个简单的低共溶点 E,也就是说,在低于 T_A 和 T_B 的某一个温度 T_E 处存在着一个具有最低熔点的组成混合物。因此,当温度在低于熔点高于低共熔点 T_E 的温度范围内时,任一种化合物都可以从固液平衡的相区中间接生长。这个温度范围的选择取决于起始点组成的选择。然而,在低于 T_E 温度时,A 和 B 两相共存形成固体混合物。为了从熔体中生长一种化合物(A)的单晶体,在达到 T_E 温度之前,这种晶体必须从残余的熔体中分离出来。一种常用的生长单晶体 A 的方法可能是 Czochralski 技术。晶体生长参数的选择和参数的允许变量(自由度)是由相平衡图来决定的,而且受到 Gibbs 相律的控制(另见本丛书第 5 卷第 1 章第 1.5.12 节)。

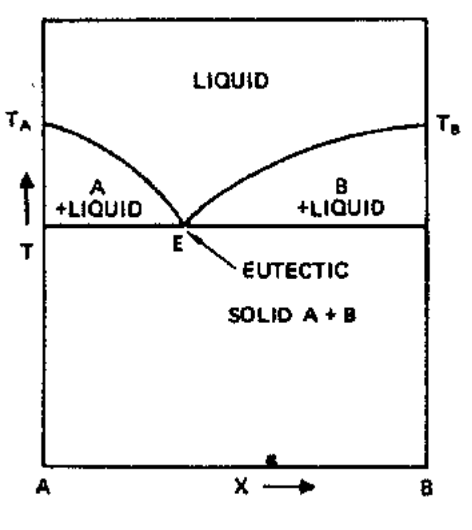


图 9-4　二元系统相图

9.6　相平衡和 Gibbs 相律

Gibbs 相律可写为

$$P + F = C + 2 \tag{9-5}$$

式中,P=平衡时存在的相数;F=系统的自由度数(温度、压力、组成);C=系统的组分数。

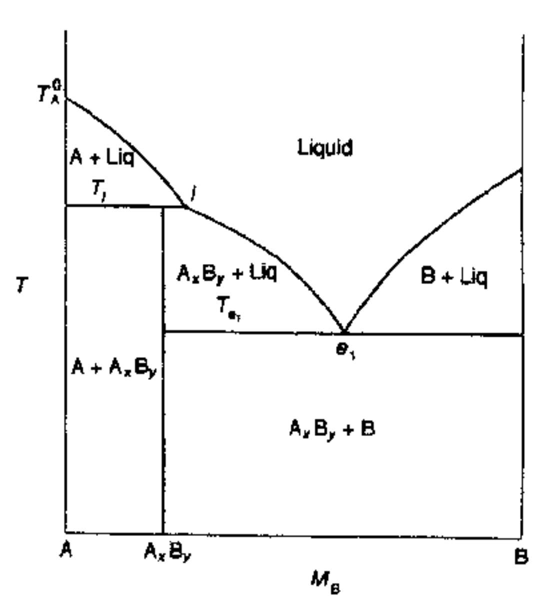


图 9-5　不一致熔融化合物的相图

[Reprinted with permission from Reisman (1970). ©1970, Academic Press, Orlando, FL; ©1990, MCNC, Research Triangle Park, NC.]

相律可以应用于所有相图来确定有关相关系和剩余自由度(表示晶体生长的控制参数)的信息。事实上,Gibbs 相律经常使用其简化的形式,这种形式去除了压力作为一个变量,可写成

$$P + F = C + 1 \tag{9-6}$$

· p. 323 ·

如用这种相律的简化形式来分析,二元(两组分)相图中的低共熔点 E(图 9-4)就被确定为一个不变点,也就是说,既然三相共存:两个固相(A 和 B)和一个液相,那么就没有变化的自由度了,即

P=3(固相 A、固相 B、液相);

C=2(A,B)

因此,

F=0

既然在 E 点的组分和温度(二元相图中的

自由度)都是固定的(不变量),那么从相图本身来说这一点是很显然的。然而,沿着 E-T_B 曲线却存在着两相(固相 B 加上液相),还剩下一个自由度。在 T_B 和 T_E 温度范围内的任一点温度或在 E 和 B 范围内的任一点组成的选择都落在这条曲线上。在“B+液相”的相区里,晶体生长者对温度和组成的选择可以进行优化,例如固相 B 的间接生长。T-X 相图是系统热力学的一个结果,它反映的是在某一给定温度和特定组成的情况下系统平衡反应的结果。然而,相图并不能告诉我们反应动力学方面的信息,如反应速率或亚稳相(中间相)的形成。此外,典型的二元相图代表了一种等压面,这种等压面并不真实地表示那些具有明显蒸汽压组分系统的实际情况。在许多晶体生长位置,在指定的温度和组成情况下产生的压力可能超过晶体生长装置的能力而导致爆炸;不过这在耐火材料中通常不是一个问题。在其它情况下,组成过压的控制可能是形成想要的化合物或化学配比的物相时所需要的。

目前晶体生长者所感兴趣的是那些包括不一致熔融晶体的间接晶体生长系统。图9-5显示了一个具有不一致熔融化合物系统的相平衡图(Reisman,1970)。在这个相图中化合物 A_xB_y 在温度 T_i 时形成一种化合物 A 和与之平衡的组成为 i 的液相。为了从熔体中生

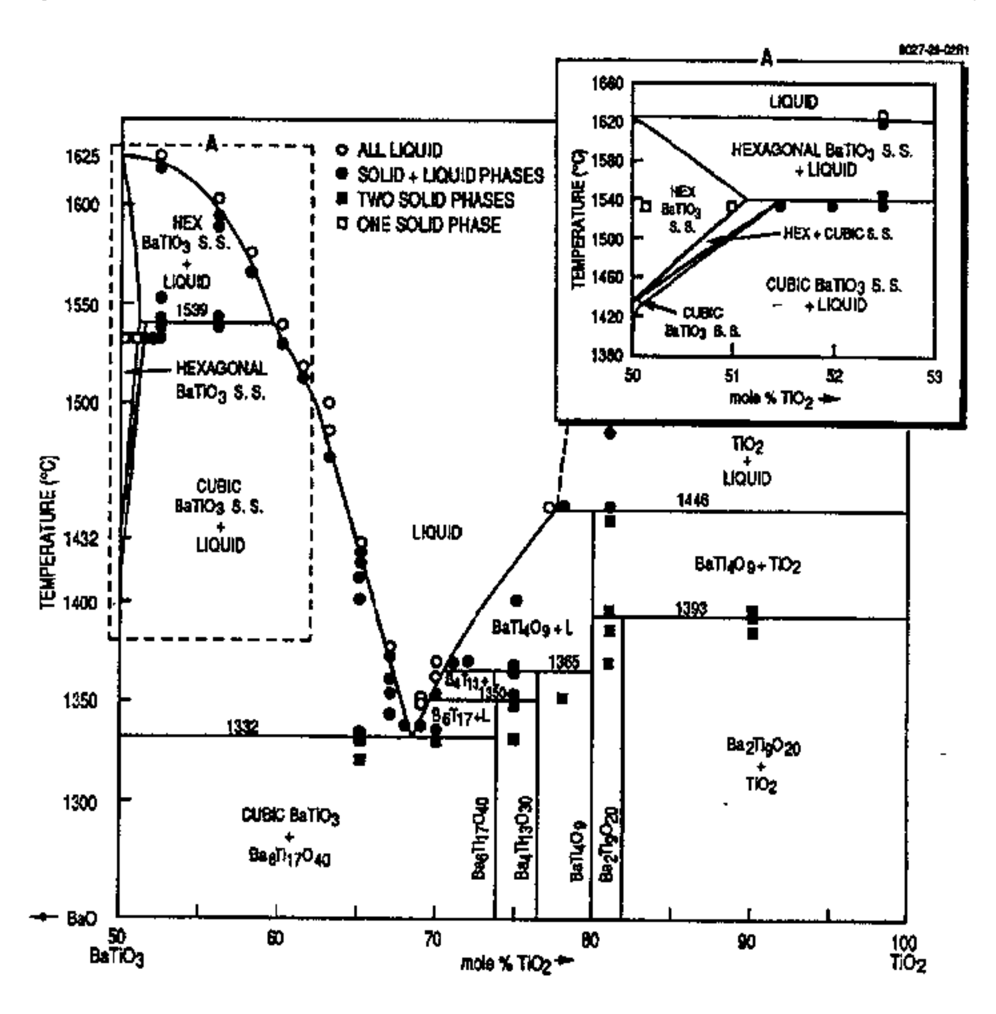


图 9-6 $BaTiO_3$-TiO_2 系统的相图

[From Kirby and Wechler (1991);©1991,Reprinted by permission of the American Ceramic Society]

长化合物 A_xB_y，需要一种间接的晶体生长技术来得到在"i-e"液相线下的"A_xB_y(固相)+液相"相区中的一种熔体。

一种如系统 BaO-TiO_2 的复杂相图(图 9-6)(Kirby 和 Wechsler，1991；Wechsler 和 Kirby，1992)指出了形成许多化学配比化合物，并说明了包括不一致熔融的许多特征。这里使用这个相图是为了给在非化学配比熔体(如富 TiO_2)中存在生长立方 $BaTiO_3$ 条件的相区划界限。

• p. 324 •

9.6.1 固溶体系列

在同类型结构的化合物如 $BaTiO_3$-$SrTiO_3$、$KTaO_3$-$KNbO_3$ 和 $PBZrO_3$-$PbTiO_3$ 中，从一端纯组分一直到另一端都可能会形成一系列完全连续的四元化合物，称为固溶体系列。一个通式为 $KTa_xNb_{1-x}O_3$ 的系列(式中 $0<x<1$)固溶体在指定的范围内对所有的 x 值都存在。这种关系可以用相图(图 9-7)表示：在液固温度范围内，温度对 mol%$KTaO_3$ 的关系图[图 9-7(a)]和亚固线的相平衡图[图 9-7(b)]。与大多数相图的本质不同[见图 9-7(a)]在于：随着温度的变化，液相(由液相线所显示)和固相(固相线)的组成可以连续地变化。两条曲线之间的区域表示固相和液相平衡共存。在液相线以上的区域完全是液相，而在固相线以下的区域完全是固相。在图 9-7(b)中，我们观察到首先形成的固相是立方相。从立方到四方的转变界限代表居里温度，它随着组成(x 值)变化而变化。在这个系统中，这是一个向铁电相的非破坏性转变。

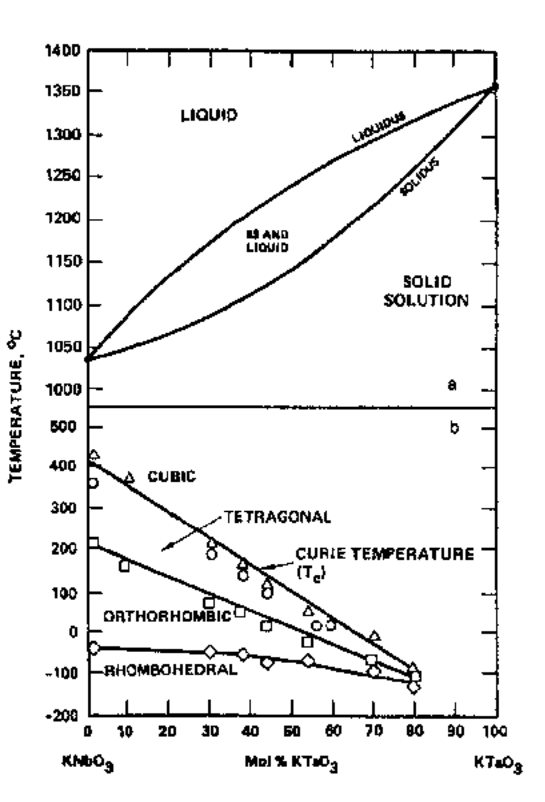


图 9-7 KTN 相图，(a)液相线-固相线关系；(b)亚固线关系

• p. 325 •

在图 9-8 所显示的"KTN"系统中，在 1200℃以上 A 点的熔体组成完全是液相。随着温度降低至液相线，首先固化的组成(近似为 $KTa_{0.66}Nb_{0.34}O_3$)是由固相线上的 a' 点确定的；a-a' 连线显示了在温度 $T'=1200$℃时的固液平衡。随着温度的降低，液相的组成沿着液相线变化，而固相的组成沿着固相线变化。对起始组成点 A，当 A 点垂直向下达到固相线(x' 点)时，固化过程完成；从理论上讲，最后液滴的组成为 x。由慢速冷却过程得到的固体在组成上是连续变化的。

• p. 326 •

为了在工作温度 1200℃得到组成为 a' 的晶体或固体，熔体的组成必须选在 A 点的右边，也就是说，必须在富 T_a 的那一边。B 点就显示了这样一个组成($KTa_{0.43}Nb_{0.57}O_3$)。B 与等温线的交点确定了在那个温度下固相(S)和液相(L)含量的比例。从组成 B 开始，随着

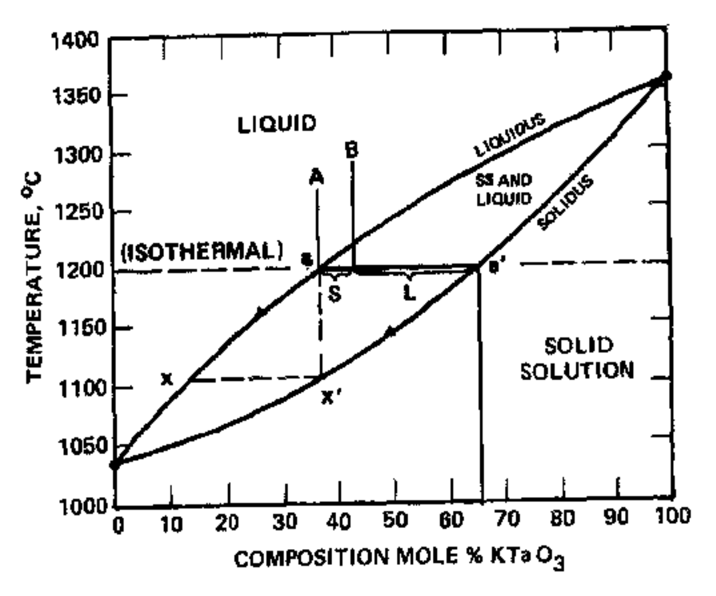


图 9-8 $KNbO_3$-$KTaO_3$ 系统的相图

温度降低刚刚至液相线温度以下，大约是 1220℃，固体材料的沉析开始出现。像上述讨论的 A 情况，固体开始结晶出现在水平等温线(1220℃)与固相线的交点处。随着继续冷却，液相和固相的组成分别沿着各自的曲线连续变化。这种关系给晶体生长者寻求均质的单晶提出了一个严重的问题，需要一种与标准的冷却过程不同的技术。为了克服这个问题，人们发展了许多技术，我们将在第 9.7.2.1 中讨论。

9.7 晶体生长技术

9.7.1 从熔体中生长

从液态熔体到固体的直接晶体生长涉及到控制通过化合物熔点的固化。通常将原始材料加热熔化，然后通过一个合适的温度梯度降低安培瓶(圆柱形坩埚)或降低炉温来慢慢地降温。

选择的晶体生长技术可能需要一种安培瓶或容器，或者可以选择一种原始材料在晶体生长界面区域与容器不接触的方法，即"无坩埚生长"技术。容器选择受温度和组成材料的反应活性的影响。在许多情况下，只要生长参数可以稳定或控制，加热炉既可以使用立式的也可以使用卧式的。

9.7.1.1 定向固化

定向固化是冷却安培瓶中的液态熔体，并通过其熔点的过程，为了实现单晶的成核，安培瓶底部经常设计成锥体形状。这种方法在不加人单晶晶种的情况经常使用。当使用晶种时，为了晶种生长，晶种可能要密封在安培瓶的底部。通过冷却和直接热传递或通过晶体生长散热，固化过程从安培瓶的底端向顶端连续地进行。Bridgman(1925)进一步提出了通过产生一个热梯度区域而得到的直接固化技术，这种热梯度区域最初是炉体中心具

有最高温度，然后让炉体自然地朝底端变冷，产生热梯度来实现的。热技术已经应用到有容器或无容器技术中来控制生长梯度。

9.7.1.2 Bridgman-Stockbarger 技术

• p. 327 •

在 Bridgman 技术中，炉体温度保持不变，安培瓶以一种可控的速率通过一个事先设置的热分布曲线降低。Stockbarger(1936)在生长大尺寸碱金属卤化物晶体(几英寸直径)方面的兴趣促使他采取更强有力的散热措施，以产生一个较陡的热梯度(较大的 $\Delta T/\Delta x$，其中 ΔT 是在炉膛中温度随距离 Δx 上的变化)。他在炉体内添加一些挡板来实现冷却所期望的冷却区。目前在这些方法中实际上还有许多变化，采用了不同的方式来改变热梯度。一种典型的使用安培瓶并以一种改进的陡峭热梯度冷却的垂直晶体生长技术一般被称为 Bridgman-Stockbarger 技术(图 9-9)。普通的陡峭热梯度是那些无坩埚晶体生长技术的典型情况，这是由于系统的几何构造决定的。

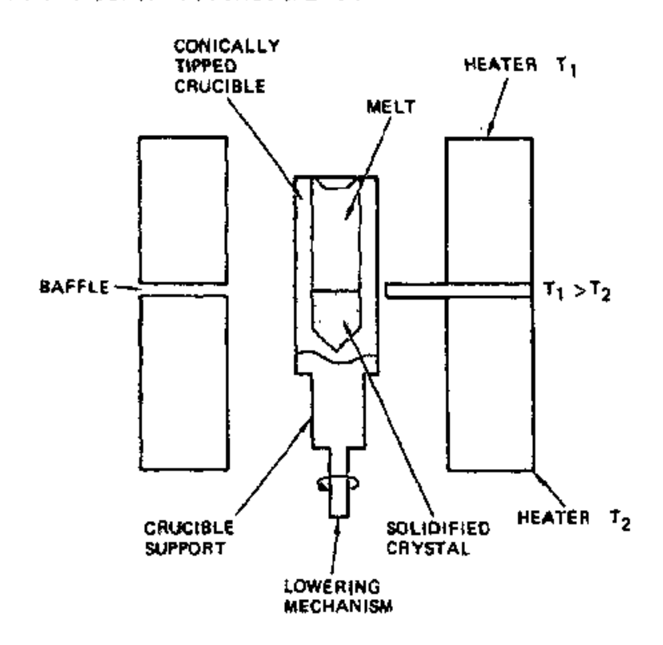


图 9-9 Bridgman-Stockbarger 生长装置图

[Reprinted with Permission from Academic Press, Inc., Orlando, FL, from Gentile(1987, 1992), ©1987, p. 4; ©1992, p. 712]

9.7.1.3 Verneuil 火焰熔融技术

采用 Bridgman-Stockbarger 技术从熔体中生长晶体是最容易实现的。然而，耐热氧化物材料的性能决定了不能使用传统的坩埚材料，因为这些耐热氧化物具有高的熔点和活性，如熔融氧化硅。一些方法通过采用“无容器”技术而可以避免这些问题。“火焰熔融”或 Verneuil 技术(Verneuil, 1902)已经广泛地应用于蓝宝石、红宝石、金红石(TiO_2)和尖晶石($MgAl_2O_4$)的合成。Verneuil 技术是早期从熔体中直接生长晶体技术中的一个代表。晶体生长发生在一个支座上，如图 9-10 所示。在支座以上，Verneuil 使用了一个漏斗来盛放和加入掺 Cr 的氧化铝粉末。热量是由氢氧焰提供，迅速升温至 2050℃，产生粉末的快速熔融。

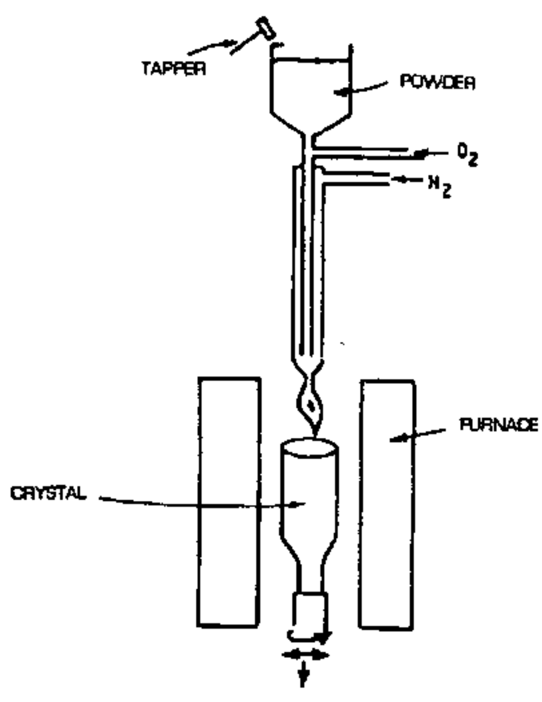


图 9-10 Verneuil 火焰熔融装置图
[Reprinted with Permission from Hurie(1979), p. 110;ⓒ1979,Elsevier SciencePublishs BV, Amsterdam]

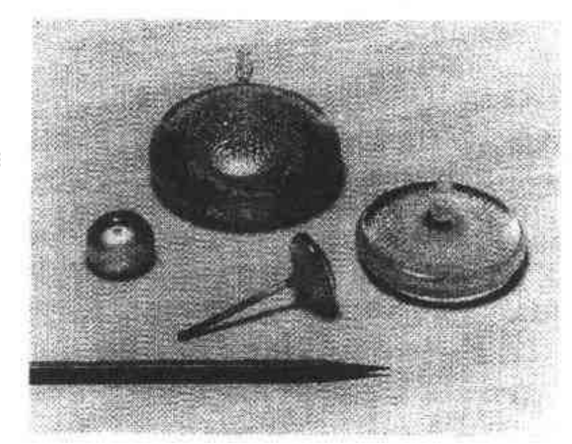


图 9-11 Verneuil 法生长的蓝宝石晶体

• p. 328 •

随着熔融的粉末分散在支座的周围,熔体散热并固化。单晶生长支座支撑着一个蓝宝石或红宝石的单晶棒,使之成核并连续生长,产生各种尺寸的球状或棒状晶体。标准支座方法的改进可以产生饼状蓝宝石台阶,如图 9-11 所示。然而,在这个陡的热梯度区内材料的快速冷却使晶体产生了很大的形变。晶体在释放储存的结构应变时,经常被劈为两半。Verneuil 技术已经大部分被 Czochralski 技术所取代(Charvat 等,1967)。

9.7.1.4 Czochralski 技术

Czochralski 技术(1918)(图 9-12)使用一个坩埚来盛放熔体,在这个坩埚中浸入一个晶种(如无晶种时可使用贵金属棒,如 Pt)以诱导成核,通过控制的提拉将单晶拉出。当出现多个晶体成核时,要采用一种"颈缩"工艺来限制只让一个单晶生长。坩埚可以由电阻加热炉加热,或由射频(rf)感应来加热,在后者加热方式中坩埚可以起到射频感受器的作用。通过生长着的晶体以及支撑棒来加强热量传递,使其产生陡的温度梯度,从而引起固化的发生。恒温控制(经常是自动的)对晶体连续生长和使生长的单晶棒保持同一直径是必要的。这是从以金属铱为坩埚的熔体中商业化生长红宝石和蓝宝石的标准技术。

• p. 329 •

Czochralski 技术后来被发展为从熔融氧化硅坩埚中提拉生长商业化的电子级硅单晶。然而,"零缺陷"、无氧杂质的高纯硅的需求致使大部分硅晶片由悬浮区熔技术生产,如下文第 9.7.1.6 节所述。

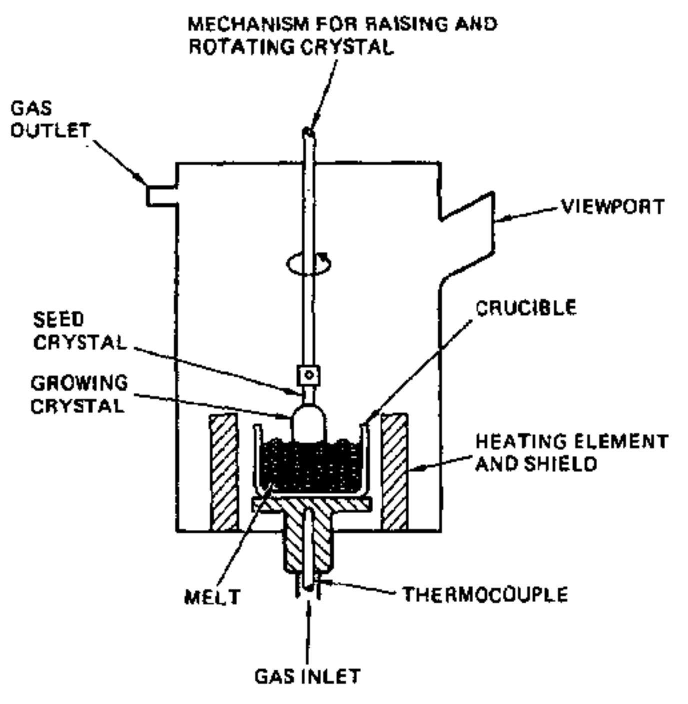


图 9-12 Czochralski 晶体生长系统

[Reprinted with Permission from Academic Press, Inc. ,Orlando, FL, from Gentile(1987,1992);©1987,p. 5;©1992,p. 713.]

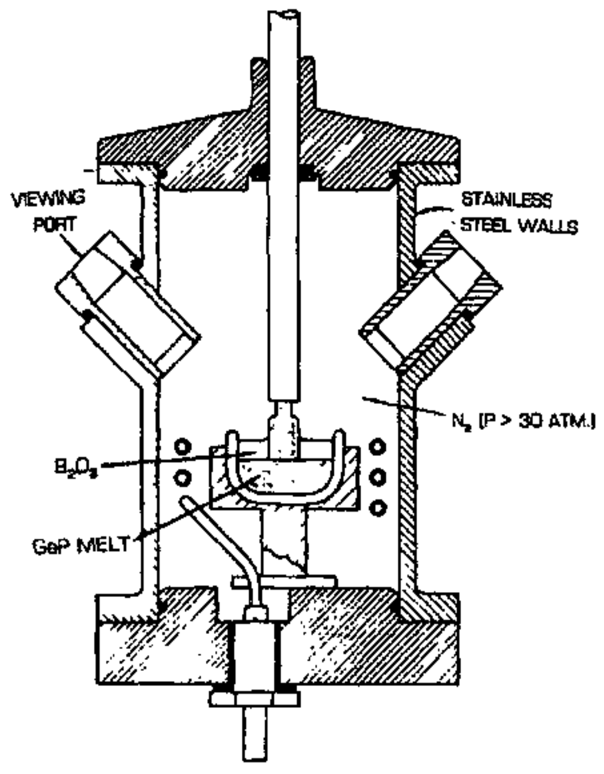


图 9-13 液相封闭的 Czochralski(LEC)装置

[Reprinted with Permission from Hurie(1979),p. 99;©1979, Elsevier Science Publishs BV, Amsterdam]

一种演变的特殊 Czochralski 方法，即 Kyropoulos 技术，利用一个冷却的晶种在含熔体的坩埚中激发单晶生长。然而，这种技术是在坩埚内通过控制降低炉温（台阶式地）而不断地散热，使晶体生长，而不进行任何提拉或旋转。

由这两种技术又发展了其它演变的技术，其中液相密封的 Czochralski（LEC）生长技术对化合物半导体是特别适用的。这些化合物半导体，如 GaAs、GaP、InP、PbTe、Bi_2Te_3 等，在温度达到其熔点时是易挥发的。氧化硼在 450℃象玻璃一样熔化，一直到高温还保持粘稠状，而且不与上述化合物反应，因而是最普遍地用作熔融层包裹熔体的材料。图 9-13 显示了生长磷化镓的实验装置，在这个装置的封闭系统中，保持着一种过压的惰性气体（$P>30$ 大气压）以及 B_2O_3 层来阻止磷的损失。尽管在某些含有在生长温度易挥发的氧化物的体系中发生组分损失等问题，但是 LEC 并不经常用来生产如耐火氧化物等不易挥发的化合物。LEC 技术应用的一个主要问题是大多数耐火氧化物都同氧化硼和许多可能的包裹材料发生反应（另见本丛书第 16 卷第 2 章的第 2.5.4 节）。

9.7.1.5 渣壳熔炼

• p. 330 •

一种比上述讨论的 Verneuil 方法更可控的无坩埚技术（或更确切地叫“自身作坩埚”）叫做渣壳熔炼（Aleksandrov 等，1973）。人们（Nassau，1981；Wenckus，等，1977）已证明渣壳熔炼技术可用来生产非常大的晶体，如立方氧化锆（通过添加 Y_2O_3，CaO 或 MgO 将 ZrO_2 稳定成立方形式）。这种方法是用一个冷的坩埚或渣壳将熔体盛放在熔体本身粉末做成的壳体中。渣壳被设计成可以用射频（rf）能量来加热并熔化内部的材料，如立方氧化锆。渣壳由一个可以分裂开的杯子（通常可分为两半）组成，其底部封闭，顶部开口，而且有许多作水冷用的铜管组成。将渣壳放在一个铜制的感应圈内，这个铜制感应圈由射频发生器产生能量。射频穿透进填满含稳定剂和金属锆粉的氧化锆粉末中。因为氧化锆粉在室温下为绝缘体，所以开始需要用金属相作为射频感受器。随着氧化锆被加热，氧化锆开始导电（类似于氧化铝），并在射频场内熔化。最后，金属锆与周围空气中的氧反应形成附加的氧化锆。在贴近杯壁的地方保持有一薄层固体壳（小于 1mm 厚），因为它是与水冷铜管接触而冷却形成的。这种薄壳起到一个容器的作用，防止污染以及熔体与渣壳之间的反应。将熔体保温几个小时以保证其均匀性，然后慢慢冷却。在杯子底部观察到熔体开始自发成核，然后晶体从底部逐渐向顶部生长，直至将熔体消耗掉。由这种技术已经可以生长直径 2cm、长 1.5cm 的单晶柱。这种技术已经用来商业化生长大尺寸的立方氧化锆晶体（Wenckus，1993）。

9.7.1.6 区域熔炼技术

在以上所述的液态到固态晶体生长技术中，原料（在晶体成核之前）完全是以液态形式存在的，然后发生固化。区域熔炼技术则是一种不同的方法，这种方法只是让一个很窄的液相区移动通过一个多晶块体而转变成单晶。熔体区域的宽度依赖于熔体的粘度/表面张力，如图 9-14 所示的悬浮区熔技术采用射频加热多晶块，其一端与单晶相连。熔融先在界面处发生，然后通过移动多晶块或炉体使熔融区移动，使单晶连续生长。尽管采用立式和无容器方式生长硅单晶，但是与 Pfann 和 Olson（1953）提出的区域熔炼工艺相似的卧式

区域技术也被用于单晶的合成，这种技术起先主要用来提纯。熔融耐火氧化物的高熔点、高活性和相对低的粘度限制了区域熔炼技术的应用。人们也采用其它加热方法，包括灯泡和激光加热。Ainger 等(1970)使用一种电弧反射炉成功地生长了具有铁电性的钨青铜氧化物晶体。

· p. 331 ·

一种最近发展起来的技术(Feigelson, 1985)是激光加热支座生长技术(LHPG)，这种技术是一种悬浮区熔技术，适合生长小直径或纤维状单晶，在生长过程中，由于熔体的表面张力使材料自身保持在一起。一种激光器，通常是二氧化碳激光器，可以用于氧化物熔体的加热，因为 10.6μm 波长的光电子能量可以被氧化物熔体快速地吸收，从而相对较容易从陶瓷喂料棒生长晶体，也容易得到 3000℃以上的高温。LHPG 是一种多用途的技术，它可以使对材料熔融行为的研究和某些具有更高耐火度氧化物的结晶化成为可能，也可适用于那些没有合适坩埚的材料，或那些无法实现自身的渣壳熔融的材料，还可适用于那些产量小的材料。

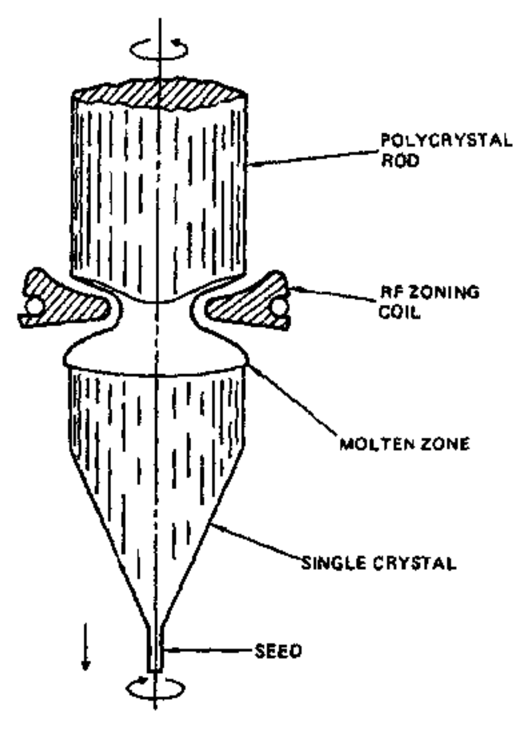


图 9-14 悬浮区熔技术
[Reprinted with Permission from Encyclopedia of Science and Technology, Vol. 4, Academic Press, Inc. Or;ando. FL, from Gentile(1987, 1992); ©1987, p. 6; ©1992, p. 714]

9.7.2 间接晶体生长——从溶液中生长

间接晶体生长主要是指以溶液中生长，即通过慢慢冷却、或改变有关物质的饱和度、或在晶体生长条件下挥发性溶剂的挥发等作用，固态晶体(基本上是溶质)从溶液中析出。溶剂的组成可以在一定范围内变化，这个变化范围可以从希望得到晶体的化学配比组成(它的组成之一的剩余物)慢慢变化到在某种条件下(如加热)用来溶解所希望的化合物的整个外加材料的组成，但是这个范围将允许在冷却时溶质原封不动地固化。

一种理想的溶剂必须满足以下要求(Elwell 和 Scheel, 1975)：

对晶体组成有高的溶解度；

在生长温度下，只有晶体相才是稳定相；

溶解度随着温度有适当的变化；

在使用温度下保持低粘度；

低熔点；

低挥发性；

不与坩埚反应；

不含易混入熔体的元素；

合适的密度；
容易与晶体分离；
低的毒性。

9.7.2.1　顶端籽晶溶液生长

顶端籽晶溶液生长(TSSG)首先是由 Linz 等人(1965 年)提出的，Belruss 等人(1971 年)对之进行了详细地描述，它已被成功地应用到许多 ABO_3 型化合物的生长(Rytz 等，1990 年)，包括 $BaTiO_3$，$KNbO_3$，$SrTiO_3$，以及固溶体系列，包括 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$，BST(Rytz，1985)和 $KTa_{1-x}Nb_xO_3$，KTN(Rytz，1983；Gentile 和 Andres，1967)。在 $BaTiO_3$ 中通过 Sr 取代了 Ba，使立方相得到稳定，并允许从熔体中固化而同时避免了过分的应变或晶体中开裂的发生。KTN 生长成立方相，其铁电转变是非破坏性的。

顶端籽晶溶液生长使用的装置除了有少量明显的区别以外，基本上与 Czochralski 生长的装置相似。如图 9-15 所示，在电阻加热炉内，坩埚放置于绝缘支座之上。对这些材料所使用的坩埚可以是铂或铂/铑合金。晶种用一个铂棒悬挂，铂棒不与熔体反应，而且还起到散热片的作用。熔体由各组分氧化物组成，包括其中一种组分的剩余量。从图 9-6[1]所示的相图(Kirby 和 Wechsler，1991)可以看出，大约 35mol%的 BaO 和 65mol% TiO_2 的熔体，在冷却到液相线温度以下(接近 1400℃)、低共熔点温度以上(1332℃)时，将产生立方相的 $BaTiO_3$ 晶体。

• p. 332 •

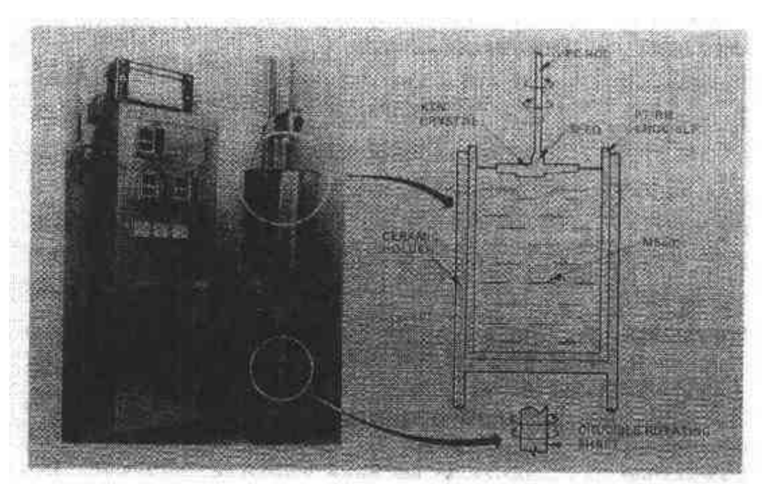


图 9-15　顶端籽晶溶液生长装置

• p. 333 •

组成远离两端组分的 BST 或 KTN 固熔体的生长在某种程度上更为复杂。象第 9.6 节描述的相平衡那样，KTN 固溶体从一种组成变化很宽的熔体中生长，这种组成的变化是由于与之平衡的固体材料不同引起的。此外，温度的降低引起了晶体组成发生大的连续的变化。这就意味着晶体内部的居里温度和其它铁电性和光学不均匀性有较大的变化。为了保持均匀的组成，采用挥发性的 K_2O 溶剂蒸汽作用(Gentile 和 Andres，1967)，使 KTN

1）原文中有误：图 9-16 应改为图 9-6。　—译者注

从富含K_2O的熔体中等温生长(见图 9-8)。用 Pt/Rh 合金坩埚盛放 800 多克的熔体,生长大尺寸 KNT 晶体,如图 9-16 所示。因为晶体生长和粘性熔体的特性,必须对熔体进行搅拌以保持熔体均匀。除了使籽晶每分钟旋转几转以外,由 Scheel 和 Schulz-DuBois(1971年)研究的 ACRT 技术(加速坩埚旋转技术)已被成功地使用(Scheel,1972)。如果没有有效的搅拌,那么在固体-熔体界面处就会减少所需要的组分,从而减慢或阻止晶体的连续生长,或者引起组成的过冷,导致在生长的晶体上附加沉积不希望的材料。

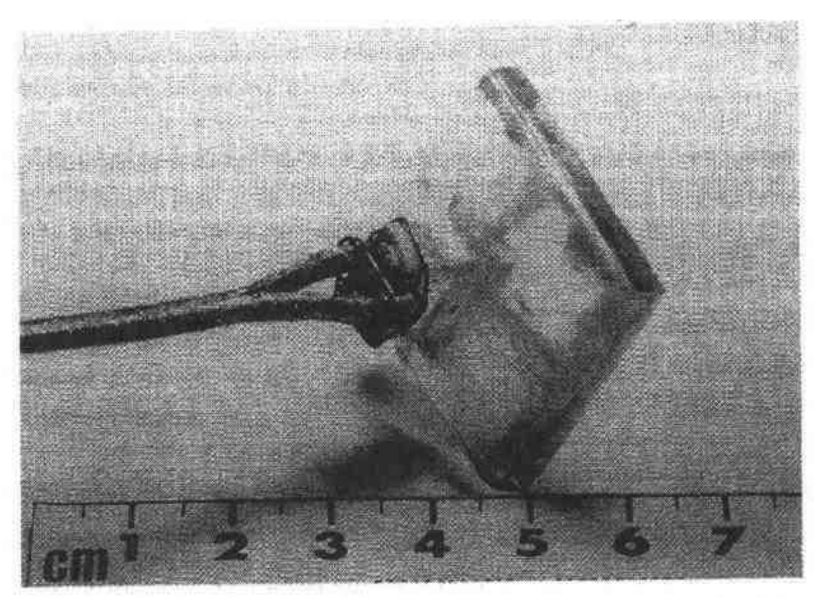


图 9-16 KTN 单晶

9.7.2.2 水热生长

晶体的水热生长是溶液生长的一种特殊情况,它采用在高压高温条件下许多化合物在水中的溶解度增加这一特性来实现的。众所周知,使用这种技术可以合成大的石英(SiO_2)晶体(Laudise,1987;Laudise 和 Barns,1988),重量达 5—8kg(Laudise,1994),可用于电子通讯工业。利用水热法也已经生长了包括绿柱石($Be_3Al_2Si_6O_{18}$)和红宝石(掺铬的蓝宝石,α-Al_2O_3:Cr)在内的其它氧化物晶体。水热法的一个重要优点是将压力作为一个变量,它给工艺控制增加了一个重要的因素,此外,还可对其它技术无法得到的一些产品特性进行改变。了解所涉及系统在临界和超临界状态下的相平衡条件是十分必要的。水热生长的高压釜容器必须能承受高温高压,而且还要耐酸、碱的腐蚀或水热溶液的氧化。特种不锈钢成分被证明可满足上述的要求,然而对大多数材料来讲,容器必须以贵金属作衬里以防止容器发生反应。

9.7.2.3 溶胶-凝胶工艺及其衍生法

目前溶胶-凝胶工艺常被用来生长像 PZT,BST 和 KTN 那样的多晶厚膜材料,这些材料应用在永久性的铁电记忆器件、热电探测器和电容器等方面。这种方法利用粘性溶液的化学组成来实现,这种粘性溶液含有一种与所需要的物质有着相似元素组成的混合物(通常是有机-金属化合物),而且成分要均匀分布以致于在煅烧以后,能形成需要的化学

配比化合物，而很少或无成分偏析。尽管溶胶-凝胶技术的主要目的并不是生长单晶薄膜，但是许多生长铁电薄膜的方法都是基于控制粘度的溶液过程，但并不总是形成凝胶。通过半导体工业使用的旋压成型技术，基板上的膜厚分布由溶液的粘度来控制。在这种情况下，将溶液放置在一个基片的中心，将基片以一个合适的速度旋转，使液体均匀地分布在基片的表面。不管有无缓冲层，通过使用单晶基板都能得到很强的择优取向。

· p. 334 ·

9.7.3 气相晶体生长

9.7.3.1 物理气相沉积

从气相中生长晶体有很多复杂性，这里将讨论其中的一部分。最简单的情况是组分气相的固化或凝聚，本质上与升华相反。例如，在一定的温度和压力条件下，水蒸气将形成冰。类似地，II-VI 族化合物，如 CdS 或 ZnS，将从它们组成的气相中(Cd 或 Zn 和 S_2)生长成单晶。这种技术称为物理气相沉积(PVD)，它不包括任何其它化合物的形成和反应。在这些 II-VI 族化合物的情况下，原料本身也可以是固体，当加热时固体原料通过升华形成两种气体组分。在合适的温度和压力条件下，气体将按化学配比相互结合凝聚，形成化合物单晶体，甚至形成两种或多种化合物的混合物。这是 II-VI 族化合物的独有特性。PVD 以及其它气相沉积技术对合成耐火氧化物单晶体来讲并不是一种可适用的技术，因为大部分氧化物组分的蒸汽压即使在高温下也很低。然而，目前的许多研究者都在寻求铁电、非线性和超导氧化物单晶薄膜的气相沉积方法，如使用高真空分子束外延(MBE)、金属-有机分子束外延(MOMBE)和化学气相沉积(CVD)(MOCVD 或 OMVPE)技术。下文将对这些技术进行简单地讨论。

9.7.3.2 单晶薄膜的气相沉积

当组分的挥发性不足以产生升华时，象大多数耐火氧化物的情况，就可能要采用其它

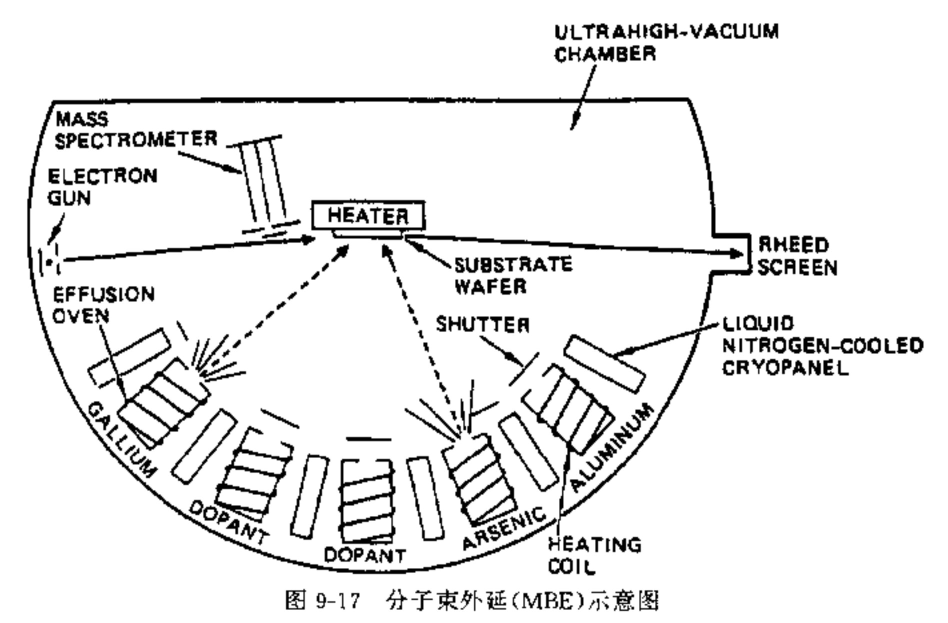


图 9-17 分子束外延(MBE)示意图

[Reprinted from Panish (1986); ©1986, with Permission from Pergamon Press Ltd., Oxford]

一些技术。高真空技术的使用，常常能将组分加热到蒸发以产生新相。这就是分子束外延(MBE)的情况，喷出的含基本原料的原子团因加热形成带有方向性的组成原子束。图 9-17 显示了一个生长 GaAs/GaAlAs 的 MBE 系统的示意图(Panish，1986)。最近，研究人员使用 MBE 技术来合成新的高温超导体，包括钇钡铜氧化物(YBCO，$YBa_2Cu_3O_{7-x}$)和类似的材料体系。通过基板的温度和基板附件的组分浓度来控制化学配比。在许多实验中，某些元素的不合适性能已可通过采用金属-有机(MO)原料产生一个如 MOMBE 的技术来加以克服。在这些条件下，MBE 可以认为是一种间接的技术。

9.7.3.3　金属-有机化学气相沉积

组成元素由金属-有机化合物引入的单晶薄膜的生长方法被命名为金属有机化学气相沉积(MOCVD)或有机-金属气相外延技术(OMVPE)。组成元素的气相化合物按标定的比例引入来产生生长条件下希望的化学配比。图 9-18 显示了一个采用三种组分的 MOCVD 技术的简单示意图。

· p. 335 ·

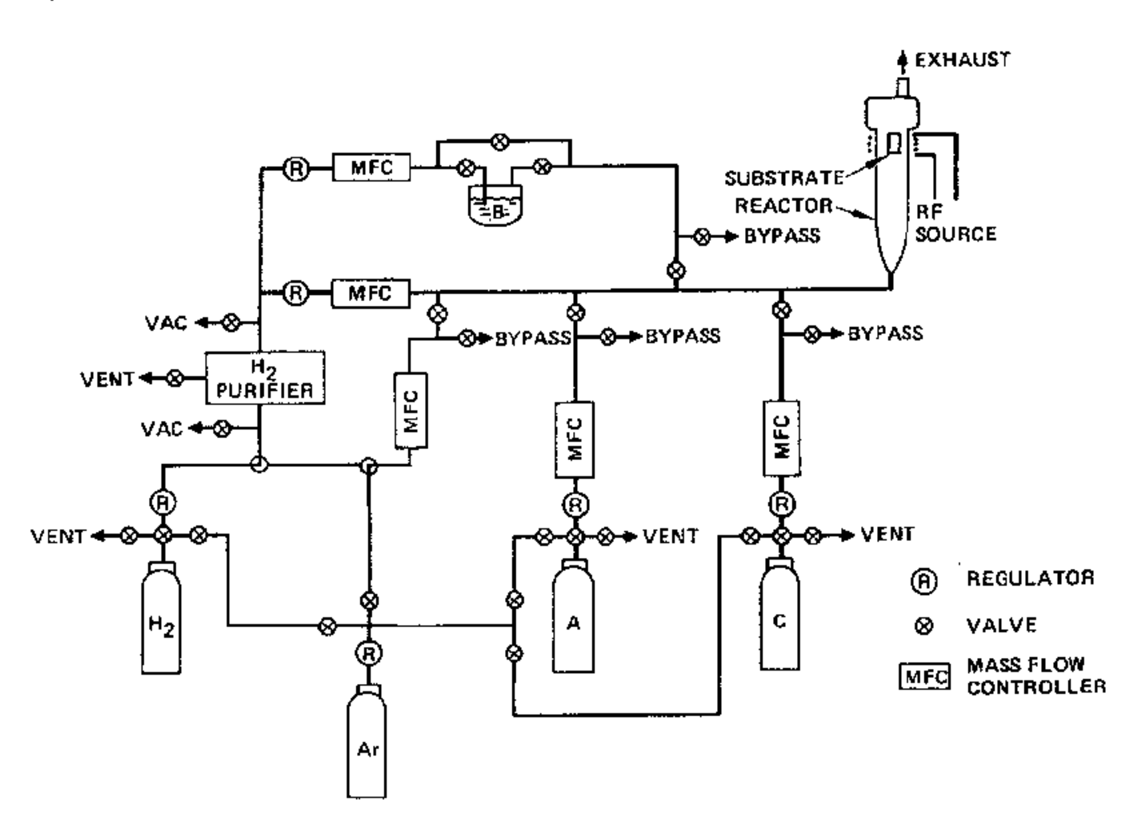


图 9-18　简化的 MOCVD

· p. 336 ·

在“冷壁”的 CVD 技术中，选择那些只有在接触到热的基板时才发生分解/反应的气体源，这种热的基板通常是一种用来成核外延生长的单晶。当沉积层沿着基板的点阵结构排列时，就产生了外延生长，不管基板是相同的材料(称同质外延)还是不同晶体的物质(称异质外延)。为了得到最佳的外延层，关于基板匹配的两个主要因素是点阵参数和热膨

胀系数。在冷壁反应器中，通常是将基板放在一个射频感应器上(如碳块)，利用射频感应加热基板。在一些情况下，也有靠内部或外部的辐射灯光来加热和辅助加热。随着反应的进行和所需层的沉积，用泵将反应气体抽出或通入流动的惰性气体将反应气体带出。相对于基板表面，反应器的形状(几何尺寸)可以变化以适应反应，可以是垂直的，也可以是水平的。类似的几何形状也可以在"热壁"反应器中使用，这种反应器是放在加热炉中的。整个反应器都被加热，以保持在蒸汽状态中含有所需要组成的元素(或化合物)，直至这些元素反应并沉积在基板上。这样就可能产生对基板没有什么限制的沉积。

9.7.3.4 原子层外延

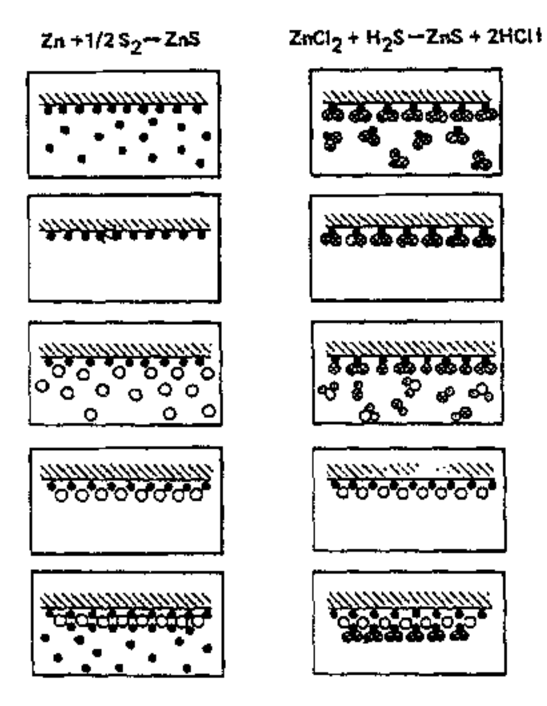


图 9-19 原子层外延(ALE)
[After Suntola and Hyvarinen (1985). Reproduced with Permission from Annual Reviews Inc. ,©1985]

原子层外延(ALE)(Suntola 和 Hyvarinen，1985)是可适用于 MBE 或 MOCVD 的气相沉积技术。每一组分的单层的沉积，既可以由单个的元素的源，也可以利用某一层与后来层之间的反应来生成所需要的化合物来实现，如图 9-19 所示。在该图中，左边是组分元素锌和硫直接反应生成硫化锌，右边是 $ZnCl_2$ 和 H_2S 一层一层的反应生成 ZnS。建立的状态除了所希望的单层外，要去除多余的原子。由于 II-VI 族化合物的性质，ALE 方法被用于合成 II-VI 族化合物是相当成功的。II-VI 族元素成键，如 Zn—S 键比 Zn—Zn 键和 S—S 键都强得多。这种方法可以扩展以生长氧化物，如用 $TiCl_4$ 和湿空气或湿氧气反应生成二氧化钛。

9.7.4 固态-固态晶体生长

• p. 337 •

固态-固态晶体生长主要是再结晶过程，比较典型的是通过烧结引起晶粒生长而发生再结晶，并最终长成单晶材料。直接再结晶开始和结尾都是同一种化合物，但晶粒长大了。产生晶粒生长以达到最低自由能状态。多晶体内部固有的应变激活了再结晶过程。Gilman (1963)描述了晶粒的异常长大"…在某些情况下，当延长细晶基体的退火时间之后，只有一个(或几个)大晶粒长大成整个样品。"(也可以参看本套丛书的第 15 卷第 9 章第 9.6.3 节)。虽然最初发现这种跨过晶界的重新取向会导致晶粒消失的现象是在金属中经常看到的，但在半导体、有机材料和冰中也存在着这种现象，一些矿物，如 $CaSO_4$，CaF_2，MgO 和 α-Al_2O_3 在被压和加热时也有这种现象(McCrone，1949)。另外通过加压和加热 NaCl 和 KCl 粉末还观察到了更大的晶粒生长(Buckley，1961)。

固态-固态晶体生长最成功的应用之一是六方铁氧体，有报道利用此法制出大约直径 10mm，几厘米长的六方钡铁氧体 $BaFe_{12}O_{19}$ 单晶(Lacour 和 Paulmus，1968)。

直接的固态-固态晶体生长包括 spinodal 分解现象，这是指一种"混合晶体"(一种由两种同晶型晶体成分组成的单晶)分解成它的组成化合物或不同的混合物，因为这些混合物在那种温度和应力下处于相平衡状态(最低自由能态)(参看本套丛书的第 5 卷第 7 章)。

9.8 分布系数和质量传递

在液-固界面处成分的有选择结合(或排斥)，使生长的晶体界面不仅仅表示了一种物质的汇点，而且也是物质和热量的"源"。界面处晶体生长过程(当原子/离子被结合到固体时)中释放的潜热和那些不能结合成固体的物质必须从新形成的界面处被带走。在这过程中热量可以通过固体和液体传递，而那些被排斥的物质只能通过液体排除。组成原子(离子)结合成固体的速率是由相互接触的两相的化学势差所决定的。而化学势又依赖于所有现存的物质浓度和该处的温度和压力。因此物质和热量的传输问题是相互关联的。为了确定界面形状和位置随时间的变化，人们必须同时考虑整个系统的质量、动量和能量的守恒。在晶体生长过程中，宏观的质量和热量的传输起到了核心的作用。分子或原子必须在液体中传输，通过一定的宏观距离才能到达它们所结合的固体界面。这种传输与晶体生长(结合)的动力学相比可快可慢。晶体生长速率可能受界面动力学或传输过程(扩散限制)的限制。晶体生长者必须根据总组成浓度的控制(源材料)、温度、温度梯度、压力和生长速率来确立这些因素。当用间接方法生长晶体时，将会有更多的组分从邻近的固体排斥到生长的界面。

• p. 338 •

将一种组分 A 的固态和液态浓度之比定义为分布常数(或分凝系数)k，即

$$k=\frac{[A_{\text{solid}}]}{[A_{\text{liquid}}]} \tag{9-7}$$

如果给定成分的 k 值小于 1，$k<1$，那么这种成分将被固体所排斥，并且将倾向于富集在生长的界面附近。反过来，如果 $k>1$，在界面处这种成分相对于块体组成将被消耗掉。在实际的晶体生长区域内有效分凝系数 k_{eff} 与从平衡相图推导出的 k 值有所不同。因此 k_{eff} 可以反映结晶率、扩散和晶体生长界面的动力学过程的情况(Bueton 等，1953)。由浓度和温度梯度激发的扩散过程使生长的界面处组成均匀化。如果晶体生长慢到可以看成是平衡态，那么扩散就很易抵销这种效应。然而，在多数情况下将会产生严重的成分积累，并随后导致了晶体形态的稳定性问题，这种问题在间接法生长晶体时经常会遇到，也会导致组分过冷。

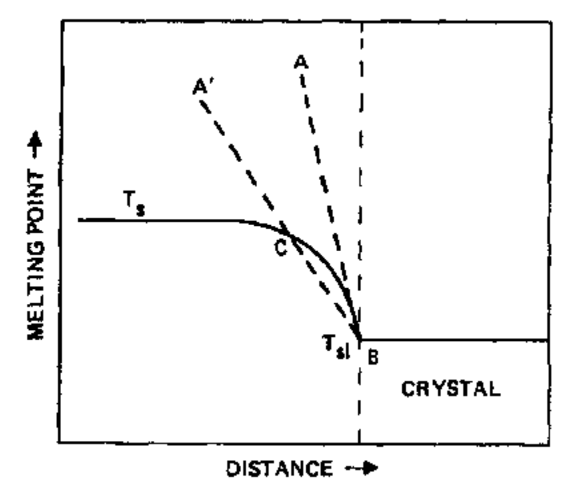


图 9-20 组成的熔点与离开生长界面的距离之间的函数关系

对平衡生长的界面处生长晶体(按一

定的比例)的组分扩散来说，当生长速率太快时，液体组分中就会有某几种组分被消耗掉。这将使剩下的组分有一个更低的凝固点，因此倾向于快速凝固出来(Hurle，1962)。图 9-20 显示了这种情况，图中显示出在晶体生长界面附近组成的熔点随着距离的变化关系。接近界面时熔点降低，AB 和 A'B 线代表溶液中可能的两种不同的温度梯度。对于较大(较陡)的梯度 AB，在界面前方所有的点都没有过冷。而对于较小梯度 A'B，CB 区过冷，固体界面前沿结晶将以较快的速率发生。大的温度梯度和较慢的生长速率都可以减小组分过冷。如果生长界面不是晶体的“平衡形态”，那么通常它将转变成由一些小面元组成的一个表面，这些小面元是平衡面或至少是表面能较低的面。还有一种无法控制的枝晶生长趋势，结果长成嵌镶结构。除了温度梯度(可能会受到炉子的限制)以外，在该点上晶体生长的控制还与生长速率和采用的一些生长方法有关，如加速坩埚旋转技术(ACRT)来加强扩散和成分混合。关键是我们必须克服在液固或液汽界面处所谓“边界层”处的组分差异。

• p. 339 •

晶体生长文献中有很多处理边界层的数学方法。在 Rosenberger(1979)所著的书中有一种对这些问题有很好理解的处理方法。边界层的概念与实际晶体生长情况之间的关系是非常复杂的。事实上，在晶体生长时，可能有、也可能没有边界层。如果晶体生长足够缓慢，扩散流就可能在整个区域内分散开。在前文已经注意到了宏观的质量和热量的传输在晶体生长过程中的重要性和相关的核心作用。分子必须在液体中经过一定的宏观距离的传输才能到达晶-液界面。在这些位置上，分子占据了晶体表面上(相对地)永久的位置。在该关键点上的控制因素是边界层。

9.9 热 传 导

在材料内部及其实验装置中的热传导对理解晶体生长来说，就象物质传输过程一样重要。需要选择特定的温度范围和热量梯度。通过化学势对温度的依赖关系来控制相间的物质传输速率，耗散或提供在界面处产生或消耗的潜热，并控制如扩散率、粘滞度、发射率、密度等传输性质。这并不是说这些参数可以被独立控制，事实上也不可能的。由于这个原因，现代晶体生长仍然大量地依赖于从实验研究得到的数据。虽然在晶体生长的原理上已经有了很大的进展，并且很多观察到的现象也能得到很好的解释，甚至能从数学上进行模拟(Rosenberger，1979)，但理论和实验之间仍有很大的差距。这个鸿沟正在被一些研究者(Koai 等，1994a)缩小。在用如 Bridgman，Czochralski(Derby，1988；Brown，1988)的溶体法和浮区法生长晶体的技术中，成分的均匀性强烈地依赖于溶体中的流动模式和强度(Oshima 等，1994)，以及固液界面的形状(Koai 等，1994b)。晶体和溶体间掺杂物的不同分布就会产生垂直于界面的浓度梯度，并受界面处溶体对流和界面形状的影响。这种浓度梯度可以表示为上文所讨论过的边界层。当界面是平面时，溶体中边界层(扩散层)随离开界面的距离而成指数衰减。除了晶体生长引起的运动外，溶体是静止的。对沿着界面相似的速度场中大直径晶体生长的分析指出，对流仅改变了垂直于界面的浓度场。扩散控制物质迁移的想法使人们得到了在不考虑溶体中液体运动的情况下的轴向边界层的厚度的计算公式。研究者们使用了典型的滞膜层概念，这种滞膜层将生长的晶体从充分混合的熔体中屏蔽起来。最近，一些研究者(Hayakawa 等，1993)通过连续的流体中物质传递和流动之

间的分析已经解决了这个问题。

• p. 340 •

9.10 晶体生长理论与实验

最近通过计算机辅助，研究人员分析了自然对流和晶体/熔体界面的形状，已经建立起这些参数对熔体中晶体生长的影响，特别是 Bridgman 和 Czochralski 系统。(Brown，1988；Derby，1988；Hurle，1983)。目前一些新的算法已被用来处理关于数学自由边界问题，并同时计算熔体中界面形状、速度和压力场、以及晶体和熔体中的温度分布。研究者使用的算法已经得出结论：对中等对流水平，边界层模型是复杂流体类型和掺杂场之间相互作用的一种过于简单的近似。用这种方法揭示了一个重要的差别，就是晶体附近的浓度梯度远不是径向均匀的；事实上，计算得出在径向成分偏析中有 60%的变化。在很大程度上，同实验值的精确比较需要确定热物理性能随着温度的变化情况，而这些到目前为止还未可知。然而，在实验和性能数据之间已经显示出存在着很好的一致性。

在沉积对失配表面影响的研究中，分子动力学模拟已经应用到使用 MBE 的气相沉积。对有应变的 Si 薄膜的 MBE 沉积的模拟提供了关于表面上原子迁移的信息，并加深了对可能发生的应变释放机理的理解。在对 MBE 生长薄膜(最远离薄膜的平衡状态)的柱状晶体生长形貌的研究中，分子动力学模拟表明：分子束的角度、原子间力、基板温度和沉积速率都对薄膜的结构产生很大的影响。

尽管在实验方面还存在着许多限制，需要进一步地设计和控制相关的参数，但是有些限制已得到控制，不过对晶体的完整性来讲还需要更多的控制。正在进行的理论研究工作得到了一个精细地协调这些参数的观点。

9.11 参 考 文 献

Ainger, F. W., Bickley, W. P., Smith, G. V. (1970), *Proc. Br. Ceram. Soc. 18*, 221–237.

Aleksandrov, V. I., Osiko, V. V., Prokhorov, A. M., Tatarintsev, V. M. (1973), *Vestn. Akad. Nauk SSSR 12*, 29.

Belruss, V., Kalnajas, J., Linz, A., Fotweiler, R. C. (1971), *Mater. Res. Bull. 6*, 899.

Bridgman, P. (1925), *Proc. Am. Acad. Arts Sci. 60*, 305.

Brown, R. A. (1988), *AIChE J. 34*, 881.

Buckley, H. E. (1961), *Crystal Growth*, 5th ed. New York: Wiley, p. 294.

Burns, G., Dacol, F. H. (1982), *Solid State Commun. 42*, 9.

Burton, J. A., Prim, R. C., Slichter, J. (1953), *J. Chem. Phys. 21*, 1987.

Charvat, F. R., Smith, J. C., Nestor, O. H. (1967), *Proc. Int. Conf. on Crystal Growth, Boston 1966, Suppl. J. Phys. Chem. Solids*. Oxford: Pergamon Press.

Czochralski, J. (1918), *J. Phys. Chem. 92*, 219.

Derby, J. J. (1988), *MRS Bull. 13 (10)*, 29.

Elwell, D., Scheel, H. J. (1975), *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*. London: Academic Press.

Feigelson, R. S. (1985). in: *Crystal Growth of Electronic Materials:* Kaldis, E. (Ed.). New York: Elsevier, Chap. 11.

Gentile, A. L. (1983), *AIChE Symp. Series, Tutorial Lect. Electrochem. Eng. Technol.-II 79*, 144.

Gentile, A. L. (1987), in: *Encyclopedia of Physical Science and Technology, Vol. 4: Crystal Growth*. Orlando, FL: Academic Press, pp. 1–14.

Gentile, A. L. (1992), in: *Encyclopedia of Physical Science and Technology, Vol. 4: Crystal Growth*. Orlando, FL. Academic Press, pp. 709–725.

Gentile, A. L., Andres, F. H. (1967), *Mater. Res. Bull. 2*, 853.

Gilmer, J. J. (Ed.) (1963), *Art and Science of Growing Crystals*. New York: Wiley, p. 434.

Gilmer, G. H., Bakker, A. F. (1991), in: *Computer Aided Innovation of New Materials:* Doyama, M., Suzuki, T., Kihara, J., Yamamoto, R. (Eds.). Amsterdam: North-Holland, p. 687.

Grabow, M. H., Gilmer, G. H. (1987), in: *MRS Symp. Proc. 94*, 15.

Hayakawa, Y., Asakawa, K., Torimoto, Y., Yamashita, K., Nakayama, A. (1993), *J. Cryst. Growth 128*, 159–162.

Hurle, D. T. J. (1962), *Prog. Mater. Sci. 10*, 79.

Hurle, D. T. J. (1979), *Crystal Growth: A Tutorial Approach*, North-Holland, Series in Crystal Growth, Vol. 2, W. Bardsley, D. T. J. Hurle, J. B. Muller (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, p. 110.

Hurle, D. T. J. (1983), *J. Cryst. Growth 65*, 124.

Kirby, K., Wechsler, B. A. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 1841–1847.

Koai, K., Seidl, A., Leister, H.-J., Müller, G., Köhler, A. (1994a), *J. Cryst. Growth 137*, 41–47.

Koai, K., Sonnenberg, K., Wenzl, H. (1994b), *J. Cryst. Growth 137*, 59–63.

Lacour, C., Paulus, M. (1968), *J. Cryst. Growth 3–4*, 814–817.

Laudise, R. A. (1967), *Proc. Int. Conf. on Crystal Growth, Boston 1966; Suppl. to J. Phys. Chem. Solids*. Oxford: Pergamon Press, 3–16.

Laudise, R. A. (1970), *The Growth of Single Crystals*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Laudise, R. A. (1987), *Chem. Eng. News 65 (39)*, 30–43.

Laudise, R. A. (1994), Private communication.

Laudise, R. A., Barns, R. L. (1988), *IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 35 (3)*, 277–287.

Linz, A., Belruss V., Naiman, C. S. (1965), *Meeting of Electrochem. Soc. San Francisco. Extended Abstracts 2*, 87.

Megaw, H. D. (1957), *Ferroelectricity in Crystals*. London: Methuen.

McCrone, W. C. (1949), in: *Crystal Growth, Discussion of the Faraday Society, Vol. 5*. London: Butterworths, pp. 158–166.

Müller, K. A. (1981), in: *Nonlinear Phenomena at Phase Transitions and Instabilities:* Riste, T. (Ed.). New York: Plenum Press.

Müller, K. A., Luspin, Y., Servoin, J. L., Gervais, F. (1982), *J. Phys. Lett. (Paris) 43*, L-542.

NAS (National Academy of Sciences, USA), (1968), *Ceramic Processing, Publication 1576*. Washington, D.C.: National Academy of Sciences.

Nassau, K. (1981), *The Lapidary Journal 35*, 1194–1200, 1210–1214.

Oshima, M., Taniguchi, N., Kobayashi, T. (1994), *J. Cryst. Growth 137*, 48–53.

Panish, M. B. (1986), *Prog. Cryst. Growth Charact. 12*, 1.

Pfann, W. G., Olsen, K. M. (1953), *Phys. Rev. 89*, 322.

Reisman, A. (1970), *Phase Equilibria – Basic Principles, Applications, Experimental Techniques*. New York: Academic Press.

Rosenberger, F. (1979), *Fundamentals of Crystal Growth I*. Berlin: Springer.

Rytz, D. (1983), *Ferroéléctricité Quantique dans* $KTa_{1-x}Nb_xO_3$, *Thèse N° 475*, Département de Physique, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Rytz, D., Wechsler, B. A., Kirby, K. W., Nelson, C. C. (1985), *Jpn. J. Appl. Phys. 24*, 622–624, *Proc. 6th Int. Mtg. on Ferroelectricity, Kobe, Japan 1985*.

Rytz, D., Wechsler, B. A., Nelson, C. C., Kirby, K. W. (1990), *J. Cryst. Growth 99*, 864–868.

Scheel, H. J., Schulz-DuBois, E. O. (1971), *J. Cryst. Growth 8*, 304.

Scheel, H. J. (1972), *J. Cryst. Growth 13/14*, 560.

Shih, C.-C., Yariv, A. (1980), *Phys. Rev. Lett. 4*, 281–284.

Shih, C.-C., Yariv, A. (1982), *J. Phys. C: Solid State Phys. 15*, 825–846.

Stockbarger, D. C. (1936). *Rev. Sci. Instrum. 7*, 133–136.

Stringfellow, G. B. (1984), *J. Cryst. Growth 68*, 111–122.

Stringfellow, G. B. (1993), *J. Cryst. Growth 128*, 503–510.

Suntola, T., Hyvarinen, J. (1985), *Annu. Rev. Mater. Sci. 15*, 177.

Thurmond, C. D. (1959), in: *Semiconductors*: Hannay, N. B. (Ed.). New York: Reinhold.

Verneuil, A. (1902), *C. R. Acad. Sci. (Paris) 135*, 791–794.

Wechsler, B. A., Kirby, K. W. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 981–984.

Wells, A. F. (1984), in: *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed. Oxford: Clarendon Press, Chap. 2.

Wenckus, J. F., Menashi, W. P., Castonguay, R. A. (1977), *U.S. Patent 4049384*

Wenckus, J. (1993). in: *Proc. 10th Int. Conf. on Crystal Growth, San Diego, CA, 1992, J. Cryst. Growth 128*, 13–14.

Yariv, A. (1967), *Quantum Electronics*. New York: Wiley, Chap. 18.

一般阅读资料

Buckley, H. E. (1961), *Crystal Growth*, 5th ed. New York: Wiley.

Elwell, D., Scheel, H. J. (1975), *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*. London: Academic Press.

Gilman, J. J. (Ed.) (1963), *Art and Science of Growing Crystals*. New York: Wiley.

Hannay, N. B. (1967), *Solid State Chemistry*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Herbert, J. M. (1982), *Ferroelectric Transducers and Sensors*. London: Gordon and Breach.

Hurle, D. T. J. (Ed.) (1992), *A Perspective on Crystal Growth*. Amsterdam: Elsevier.

Jona, F., Shirane, G. (1962), *Ferroelectric Crystals*. Mineola, NY: Dover Press.

Laudise, R. A. (1970). *The Growth of Single Crystals*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Lines, M. E., Glass, A. M. (1977), *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press.

Megaw, Helen D. (1957), *Ferroelectricity in Crystals*. London: Methuen.

Nye, J. F. (1969), *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Clarendon Press.

Pfann, W. G. (1966), *Zone Melting*, 2nd ed. New York: Wiley.

Rosenberger, F. (1979), *Fundamentals of Crystal Growth I*, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 5. Berlin: Springer.

Roy, R. (Ed.) (1994), *Crystal Chemistry of Non-Metallic Materials, Vol. 4*. Berlin: Springer.

Wells, A. F. (1984), *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed. Oxford: Clarendon Press.

Wilke, K.-T. (1963), *Methoden der Kristallzüchtung*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.

Wilke, K.-T. (1973), *Kristallzüchtung*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.

Crystals: Growth, Properties, and Applications, Volumes 1–13. Berlin: Springer.

Crystal Growth, Discussions of the Faraday Society, No. 5, 1949. London: Butterworths.

10 坯体显微结构及其表征

Ben C. Bonekamp and Hubert J. Veringa
Netherlands Energy Research Foundation ECN. Petten, The Netherlands
（王树海译　桂治轮　杨金龙校）

目 录

符号与缩语表

a	颗粒半径
A	面积
$C(r)$	密度-密度相关函数
d	距离
D	分维数
F	力
G	平均配位数
k	玻尔兹曼常量
M	质量
n	颗粒数
N	接触数
p	材料性能;液压力
P	气孔率;压力
r	颗粒半径;长度单位
R	簇团半径;颗粒半径
S	相关函数
t	时间
T	温度
u	自由能
v	速度
V	体积
x	空间坐标
Z_g	致密化参数
α	六方堆积材料的比率;粗颗粒含量
γ	水的表面张力
ε	配位概率;堆积密度;气孔率
η	粘度
ρ	堆积密度;平均密度
σ	固相密度
φ	颗粒密度
Φ	体积分数
Ω	分子体积

AFM	原子力显微镜
BSD	宽(颗粒)尺寸分布
CAT	计算机处理轴向层析 X 射线摄影技术
CPVC	临界颗粒体积浓度
CSLM	共焦扫描激光显微镜
DLA	扩散控制团聚
DLCA	扩散控制簇-簇团聚
DLVO	Der jaquin,Landau,Verwey,Overbeek(理论)
MRI	磁共振成像
NMR	核磁共振
NSD	窄(颗粒)尺寸分布
NSOM	近场扫描光学显微镜
REV	代表性的体积单元
RLA	反应控制团聚
RLCA	反应控制簇-簇团聚
SANS	小角度中子散射
SAXA	小角度 X 射线散射
SEM	扫描电子显微镜
TEM	透射电子显微镜

· p. 346 ·

10.1 引　　言

技术发展取决于技术及科学的进步以及这两者之间相互作用所产生的促进作用。在陶瓷工艺领域的工程和工程科学也正是这样。

· p. 347 ·

虽然过去陶瓷材料工艺方法的发展主要取决于最终性能与工艺参数间的经验关系(见图 10-1),但目前先进陶瓷与其工艺方法的发展单凭经验关系是不行的(Reed,1988)。这便促进了陶瓷工艺科学的发展。正如 Reed(1988)指出的,这门科学的目的是确定出该体系中的重要特性,并了解工艺参数对这些特性评价的影响(见图 10-2)。陶瓷工艺技术的目的则应该是有目的地改变这些特性以改进产品质量(Reed,1988a)。

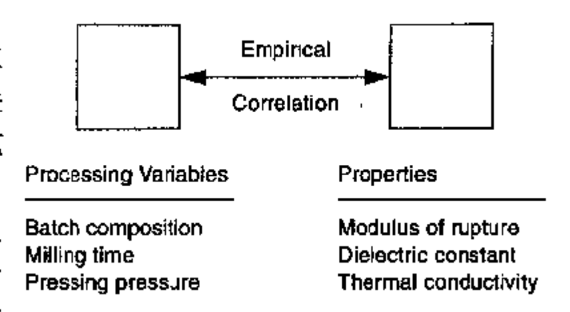


图 10-1　最终性能与工艺参数间的关系。以此可以确定出更敏感的工艺参数,但太经验化(Reed,1988)

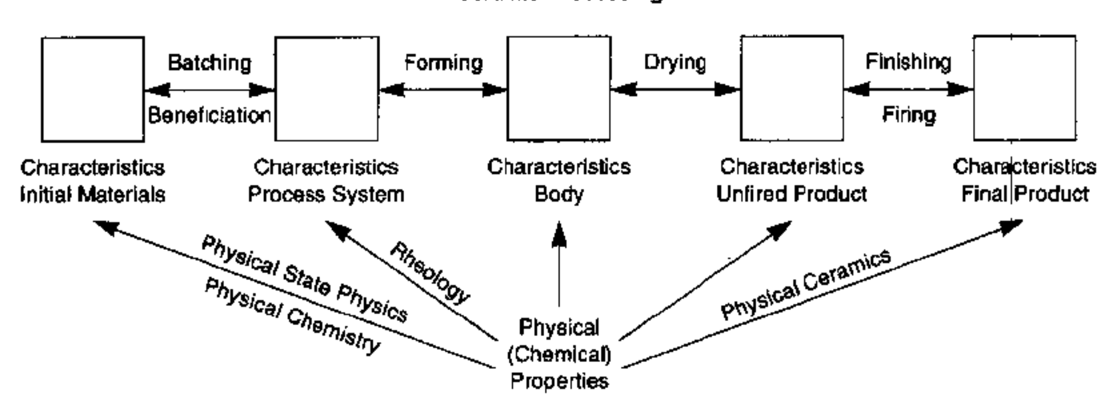


图 10-2　工艺过程促进体系的表征

陶瓷工艺科学不仅表征初始材料及最终陶瓷产品,而且它的一个重要部分是要表征几种所采用单元步骤间的中间产品。为便于本章讨论,必须了解压制、塑性成型和注浆这三种主要类型的成型工艺,以及对坯体组成、结构和织构所造成的不同的影响。即使采用相同的起始粉料也会这样。这些差异是由于采用的聚合物及表面活性剂等添加剂不同,另外还由于成型过程本身造成结构的差异。

在本章中我们有时会涉及到工艺过程－显微结构间的关系,但在本章中对此不作深入的讨论。

为了能够表征坯体的显微结构特性,首先必须了解坯体的组成。这里指的是我们需要了解其无机固体含量、液相含量和有机物种类及含量。后者需通过干压成型的造粒配方或注浆成型和塑性成型的分散配方来了解。只有了解了这些内容才能正确地进行表征样品

的预处理，并正确地解释诸如气孔仪、气体吸附和(电子)显微镜等表征方法的结果。

本章旨在深入了解颗粒材料的显微结构特性的最新知识，这对于陶瓷工艺科学与技术是很重要的。

本章的讨论将根据我们自己在陶瓷薄膜领域的研究经验，而有所侧重。

在10.2节中讨论坯体的一些基本情况，其结构及其在陶瓷工艺过程中所起的作用；在10.3节中讨论颗粒堆积结构的理论；10.4中讨论坯体及其显微结构表征的现行实验方法和尚未普通用于陶瓷中而仍然在发展的新方法的可行性。如前所述，实验方面的重点是气孔结构的表征，我们以多孔陶瓷薄膜做为专门实例，因为其中既含有亚微米陶瓷又含溶胶-凝胶陶瓷，并且这也是我们自己的研究开发领域。

10.2 坯体的结构

10.2.1 坯体的定义

在我们的讨论中，把所有通过某种成型技术制备的未烧结体称为坯体，因此经过预烧的坯体也称为坯体，有时甚至将尚未完全致密化的素烧坯体也称为坯体。但是对于某些种类的多孔陶瓷如陶瓷薄膜，素烧坯体就是最终的烧成产品。我们常常只把在成型干燥后获得的颗粒堆积体称为坯体。在本章中我们主要讨论颗粒在胶体范围的等径颗粒堆积所得到的坯体的显微结构，因此我们将局限于讨论亚微米粉料工艺及颗粒溶胶的溶胶-凝胶工艺制备的坯体的结构。

首先应该说明由亚微米粉料及溶胶工艺制备的坯体具有多孔的三维颗粒结构，颗粒间的空隙至少充满一种相，可以是流体相或固相或者这两种。如果空隙全为气相则坯体称为完全不饱和坯体，如果空隙充满液相或(有机)固相，则坯体称为饱和坯体。

• p. 348 •

注射成型和挤出成型得到的含聚合物熔体的坯体几乎完全被聚合物固相所饱和。纯粉料干压成型得到完全不饱和坯体，发生明显吸湿的坯体除外。诸如压滤成型、注浆成型和流延成型等浆料成型技术所成型的未干坯体是完全的水饱和的，经过干燥形成的坯体根据收缩程度和有机物含量不同会是饱和的或不饱和的。

坯体的无机颗粒网络的孔隙中的相种类及其分布是重要的显微结构特性。它们对于坯体的(力学)性能及随后的干燥、素烧(排胶)和烧结工艺过程中颗粒堆积的形成均很重要。然而关于坯体显微结构这方面的情况我们了解很少，因此我们将只进行简要讨论。

坯体的表征具有多方面内容，一方面它含有研究其总体性能如有机物、无机固体及液相的种类和含量，另一方面它包括确定坯体的显微结构和织构特性。我们将主要讨论后两部分，而坯体的气孔结构是我们的讨论重点。

10.2.2 陶瓷工艺过程中的坯体

实际上，坯体是所谓颗粒材料的一个小类。其它例于包括土壤、软膏和油漆。颗粒材料的研究在胶体科学、土壤力学和涂料技术中较为成熟。然而，在陶瓷成型科学中坯体及坯体形成研究仅处于起步阶段。

通常陶瓷学家只对坯体密度和坯体强度感兴趣，而不注意坯体的成分及结构的细节。这与烧结产品机械及结构性能的详细研究形成了鲜明对比。然而，为了能够了解粉末成型及坯体结构间的关系，我们必须对坯体结构进行详细的表征。

Reed(1986b)在一篇题为“粉末成型工艺的关键问题及未来发展方向”的文章中指出：陶瓷成型是由粉末制备成坯体产品过程中的一个关键工艺步骤，但是从科学角度讲，目前这也是了解最少的工艺步骤。

虽然从那时起已经取得了一些进展，但是 Reed 的这一说法目前仍然适用。

10.2.3 宏观结构、显微结构和织构

在进一步讨论之前，我们先给颗粒材料的显微结构下一更准确的定义。

在原子尺度到宏观尺度之间，以某一长度标准来定义材料的显微结构是不可能的，例如考虑由纳米尺寸的溶胶颗粒所构成的含有小于 5nm 气孔的气溶胶，及由注浆成型的含有大于 1000nm 气孔的坯体，如果将标准尺度定为 1μm，那么气溶胶就是无结构的，而注浆坯体则不然。

• p. 349 •

我们定义包含固相及一种流体相的颗粒坯体的显微结构为固相颗粒的三维排列，这些固相颗粒是成型过程中的动力学单元，称为颗粒材料的结构单元(Feda,1982)。因此，这些结构单元可以是一次颗粒(晶粒)(就像通常在陶瓷中所定义的那样)或团聚体(硬团聚)。在无机结构单元之间的空隙的三维排列就是“气孔”显微结构。当结构单元本身无开口气孔，其“颗粒”显微结构和“气孔”显微结构是互补的，只少当孔隙中的流体相被认为是无结构时是这样。如果孔隙中充满含有无定形和结晶区域的固体聚合物，则这些区域在空隙中的分布便是气孔结构上的附加显微结构特征。不完全饱和的坯体的气孔显微结构更为复杂。其固相聚合物或流体相在孔隙中的分布是附加显微结构特征，它对于材料的排胶和干燥动力学来说是很重要的。

显微结构的空间不均匀性，即较小和较大结构单元层的交错，以及不同形状、取向、组成的结构单元的差别，或不同密度区域的差别被称为织构(Feda,1982)，有时也称为宏观结构(Feda,1982)，但是我们将这一名称用于表示比上述结构单元尺度明显大的那些微观结构不均匀性，例如裂纹、由气泡引起的大孔隙和尘粒或大的团聚体引起的夹杂体。

Hornbogen(1986)给显微结构下了一个更通用更完善的定义，他将显微结构称为非平衡现象。

10.2.4 什么是均匀的坯体材料？

在这一节中我们引用 Dullien(1979)(其文献的 3.1.6)和 Bear 及 Bachmat(1991)(其文献的第一章)讨论的一些论点。少数一些粉末颗粒堆积在一起构成一个微观体系，而非宏观体系。不能期望取自宏观坯体的微观样品的性能代表其宏观坯体的性能。

让我们假设从一个大的多孔坯体上取出一系列尺寸由小到大变化的样品，测试某一宏观结构参数，例如气孔率或渗透系数，并将结果对应样品体积绘图(图 10-3)。可以看出其结果会随样品的体积而变化。然而，随着样品尺寸增加，其结果随机离散幅度逐渐减小，直至最后得到一平滑的曲线。根据定义，当样品的尺寸达到一定程度，所讨论的宏观气孔

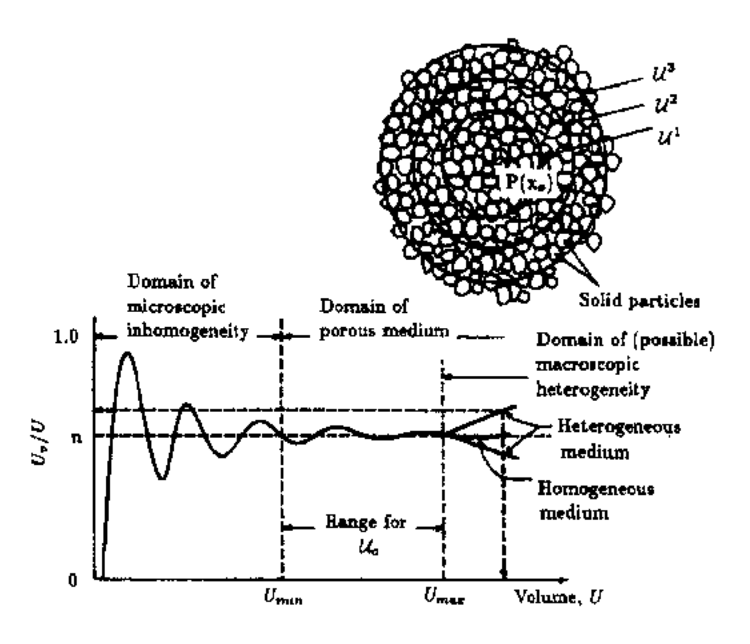


图 10-3　某一点周围的气孔率 n 随其试样体积的变化(根据 Bear 和 Bachmat,1991)

结构参数不再因为加大体积而离散,其变化可以由一平滑曲线所表示,此时的样品被看作是宏观的。如果这一平滑曲线与横轴平行,则该材料被称为宏观均匀或统计均匀。

均匀性的这种定义由 Bear 和 Bachmat(1991)等用数学方法给出。他们定义了一个多孔介质的所谓有代表性的基本单元体积(REV),它可以允许对多孔介质由微观到宏观表征的连续过渡。REV 的大小使得结构中表示孔隙空间分布及固相基体分布的参数均具有统计意义,在图 10-3 中 REV 在 U_{min}和 U_{max}之间。

· p. 350 ·

当一个坯体的某一宏观参数先保持恒定,而后突然变化成一不同的恒定的数值,则称为不连续的宏观不均匀的坯体。如果在某一介质中在任一方向上变化,我们均可以发现所测量的宏观显微结构参数是位置的连续变化的非恒定函数,那么这一介质被称为连续的宏观不均匀。

虽然在多数场合下均匀坯体的制备对于烧结步骤及最终产品都是很重要的,但据我们所知,到目前为止坯体的均匀性的定量检验尚未实施。

10.2.5　陶瓷薄膜,实例

陶瓷薄膜是一管状或板状多孔层状材料,可以作为过滤介质用于液体的过滤以纯化液体或浓缩液体中某一特定成分,或者用于气体混合物的分离。因而陶瓷薄膜正象陶瓷超导体一样属于功能陶瓷。陶瓷薄膜的功能强烈地取决于其分离层的气孔结构或显微结构。如图 10-4 和图 10-5 所示,该层是数个支撑体层之上具有最细气孔结构的一层材料。管状的支撑体结构是由数种几十微米颗粒及亚微米颗粒的材料制备的。第一层用于构成一个开放的结构,第二层在某一适当的温度下达到某种程度的烧结。第二个过渡层由亚微米级颗粒制成,它也可以当做微滤层。

最上面的功能层的气孔尺寸分布应尽可能窄,以增加该层薄膜的选择性。薄膜可以分

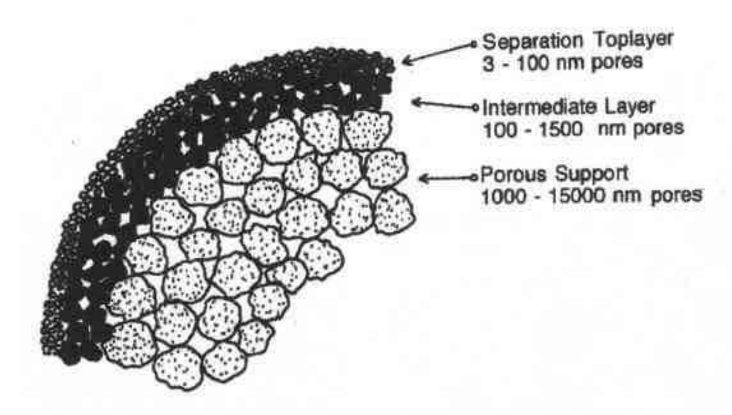


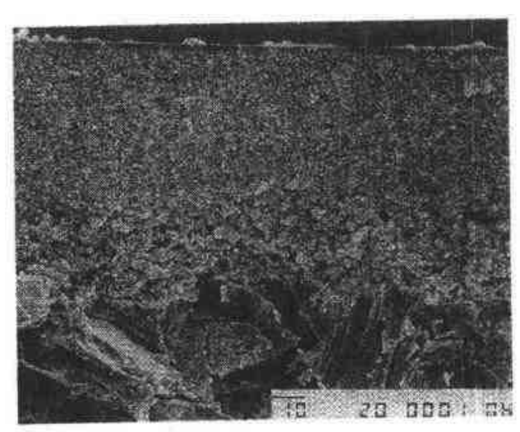
图 10-4 非对称陶瓷薄膜体系示意图

离的物质的种类取决于薄膜中气孔尺寸、尺寸分布及过滤物质与气孔表面的相互作用。当一个薄膜气孔尺寸小于 2nm 时，便具有分离气体的特性。

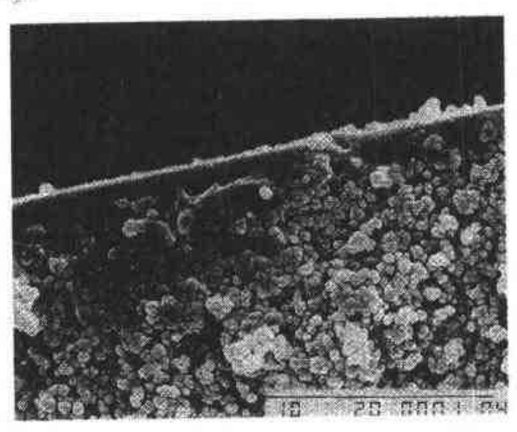
· p. 351 ·

从整体上看薄膜是一个不对称层状复合材料，以使其具有不连续宏观不均匀性。在本章中我们只重点讨论过渡层和最上层的显微结构。过渡层的平均气孔直径为 4—1500nm，它们是在具有 1—15μm 气孔的支撑体上通过注浆技术和/或涂膜技术(Bhave，1991；Terpstra 等，1998)由无机颗粒(胶态的)悬浮体涂覆成型，然后干燥烧结而成的。最上层是由溶胶-凝胶工艺即溶胶的胶态过滤工艺以中间过渡层作为基体或模型而形成的。该层应具有尽可能高的渗透系数。厚度尤其是最上层的厚度应尽可能的薄，以便优化通过薄膜的液流。

支撑体层的结构均匀性及它上面的各层坯体的颗粒堆积的相互作用使之上层的坯体结构得以保持，并且在烧结过程中也继续保持，即使当其材料本身在其自由状态下可以烧结至完全致密时也是这样。从而这一薄层干燥和烧结后的显微结构与同种浆料和同类工艺制备的体材料有明显的不同，如图 10-6 和图 10-7 所示，这是由于在烧结过程中涂层附着于基体上形成受约束的显微结构所引起的。在 10.3.7.3 节中我们还将讨论这一点。



(a)



(b)

图 10-5 (a) Netherlands Energy Research Foundation(ECN)所开发的四层氧化铝陶瓷薄膜材料断裂表面的扫描电子显微镜照片。可以看到两个中间层和一个上表层。(b)图 10-5(a)中所示的薄膜的局部。图中示出第二个 α-Al_2O_3 过渡层和 γ-Al_2O_3 分离层

• p. 352 •

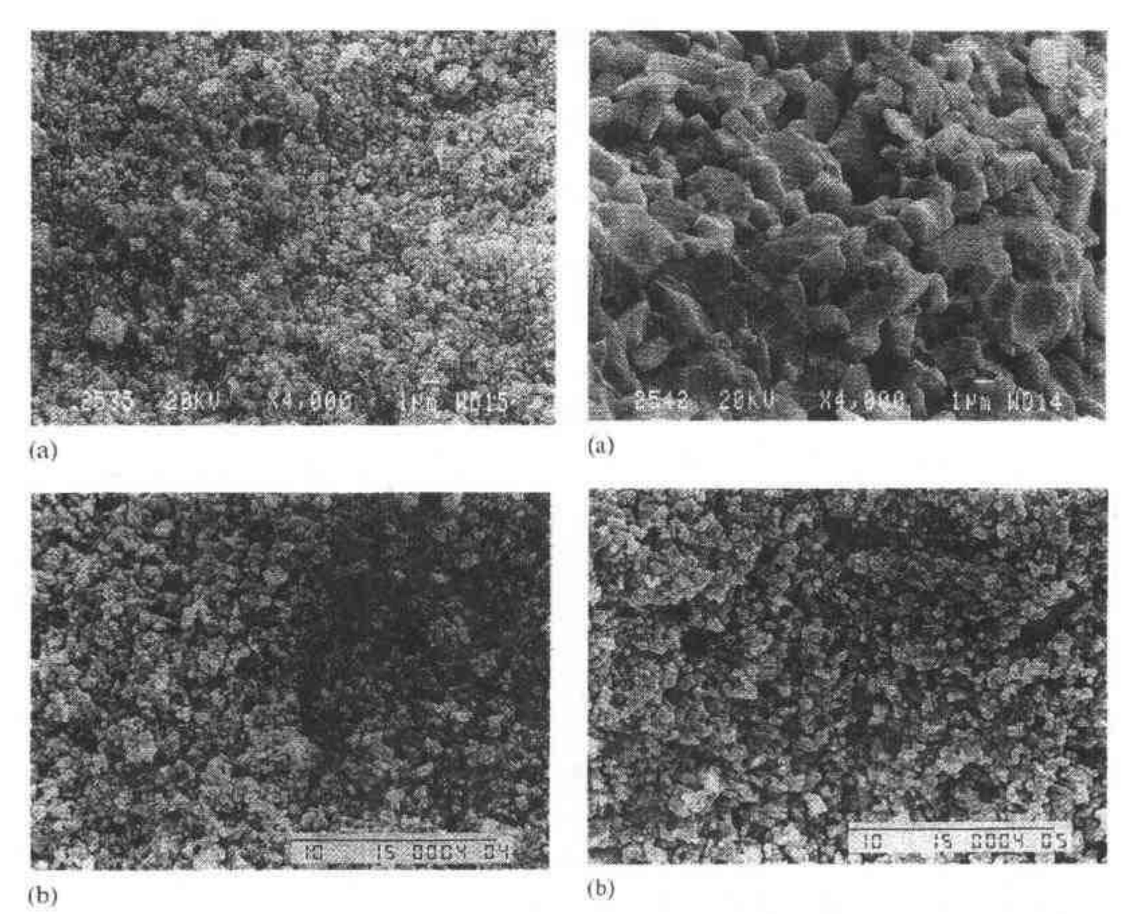


图 10-6　断裂表面扫描电镜照片。(a)由亚微米氧化铝陶瓷粉末浓悬浮体注浆、干燥、烧结所得的 α-Al_2O_3 板(体材料);(b)由与(a)相同的浆料采用涂膜工艺在一多孔支撑体上制备的陶瓷过渡薄层。两者烧结条件均为 1200℃,2h

图 10-7　与图 10-6 相同,但烧结条件为 1500℃,4h。(a)Al_2O_3 体材料;(b)氧化铝过渡层。注意正如所料体材料烧结至完全致密,但在多孔支撑体上的涂层仍为多孔的,其颗粒形貌如同在 1200℃烧结后的相类似

无支撑薄膜层或体材料的显微结构表征应引起特别注意。一方面这种这种情况下诸如气体吸附和水银气孔计等主要实验技术均不能用于薄膜的表征;另一方面将第一阶段烧结以后的材料当成类似干燥后的坯体的方法只适合于陶瓷薄膜和其它薄层,但不适合于体材料。

• p. 353 •

10.3　颗粒堆积的结构

10.3.1　引言

实际上,从整体上看颗粒堆积可以理解为除了干燥外尚未经过任何热处理但可承受机械搬运而不变形的颗粒聚集体。该堆积通常应看作是尺寸小于 10μm 的颗粒由分散力或其它胶体力松散地结合在一起的颗粒聚集体。颗粒的形状可以从球形到片状、纤维状变

化，其结构本身可以包含这些形状颗粒的组合，这取决于要制成的材料的最终性能。

几种不同的参数被用来表征这样的坯体显微结构，但难以表征完全，因为同样参数的两个显微结构会表现出不同的性能。

我们可以区别体性能或平均性能，表现堆积统计性质的性能和单个颗粒的特性。

块体性能有：

·整体密度。它既可以是单位体积堆积体的重量，也可以是单位总体积中材料的体积。

·气孔率。它是单位堆积体积中气孔的体积。

·坯体强度。定义为堆积体在断裂时的应力。

进一步，如果可以预测堆积体所表现出对所施剪切应力的动态响应，则我们还可以引入一些流变性能。

·胀流性。它表示堆积体在较长时间内承受剪切应力而变形的趋势。在此情况下，堆积体中的颗粒会滑过另一颗粒，导致结构膨胀。另一现象是这种堆积体在承受突然荷载时基本没有或很少有响应。长时间逐渐施以应力可以导致相当明显的变形。

进一步细致观察，单个颗粒和颗粒间以及它们与周围颗粒间的相互作用便更为明显，从而引出决定堆积体统计特征的参数。

·颗粒尺寸和颗粒尺寸分布。在目前，要制备高质量陶瓷材料，颗粒尺寸分布应尽可能窄。这就是说通常应采用单峰及双峰颗粒分布。

·颗粒形状。球形、片状等，通常由长径比来表示。

·配位数。即每个颗粒周围接触的颗粒数。在这一点上如果我们想将烧结行为与颗粒堆积特性联系起来的话，颗粒间的实际物理接触的发生应该认为是相当松散的，在烧结时颗粒在某种程度上将相互靠近，从而导致烧结一开始时配位数的迅速增加。

· p. 354 ·

到目前，表征结构的实际困难已经显示出来，我们可以说一个结构中颗粒的局部及与其相关的气孔尺寸和形状的分布是统计分布的，但是却不能有定量的数据来表示结构的特性，例如气孔互相贯通，小气孔和大气孔以很高随机程度相互混杂。可惜的是局部结构的致密化强烈地取决于局部气孔尺寸及形状和其统计情况，这意味着描述局部致密化作用与堆积结构的关系及其对显微结构发展的影响应该是本讨论的最终目标。

在这一部分，将重点介绍既定量又定性地描述坯体显微结构的方法，从而可以用可测量的参数来描述烧结过程中的、或至少是致密化过程中的陶瓷材料的显微结构变化。

10.3.2 均匀球径的球形颗粒的堆积

通常，作为陶瓷显微结构前初级颗粒的堆积一般被认为是随机的，然而，随机这一术语通常很难定义，不过有几种制备颗粒堆积的方法可以获得很高的随机度。

一种方法是考虑在一容器中填放尺寸小于容器实际尺寸的颗粒。我们可以用颗粒填充容器、使其颗粒重心随机取位，直到将要产生重叠为止。这样填充直到不能再放入新的颗粒，此后使每个颗粒向其最邻近的颗粒移动，直到将要产生重叠为止，如此整个结构进一步致密化。这种堆积被称为疏松随机堆积。这一结构显然不是最密的随机堆积状态，我们可以通过使颗粒进一步移动的方法使其更加致密。最终的结构称为最密随机堆积。在

实际情况下，我们可以通过将小的等径球形颗粒一粒一粒地填充进大的容器的方法形成一疏松随机堆积。如果我们将其容器振动一段时间，可以获得更致密的堆积。在现实情况下发现如果不考虑器壁效应的话，则无限随机堆积的密度上限为 0.6366±0.0004。奇异的是这一数值非常接近 $2/\pi=0.6366197$，到目前这一现象尚无理论解释。

在现实中疏松随机堆积很难认定，但可以合理地近似认为它是在堆积前经过了有限的团聚后形成的堆积，其团聚体为某种程度的致密随机堆积。显然，要想在烧结后获得一致密随机材料，这种结构是非常重要的，但是形态的影响应详尽地加以考虑。

如前所述，配位数是一特定颗粒与周围颗粒接触的数量，对于陶瓷技术，该配位数非常重要，因为在烧结时传质过程必须在颗粒的相互接触点处进行。因此对于颗粒堆积来说，具有特别重要的是平均配位数和堆积密度及整个颗粒集上的配位数分布。从这一点出发，应该指出具有均匀密度的随机堆积将存在一配位数分布，以及由工艺技术特征所决定的普遍离散性所致的附加变动。配位数及堆积密度间的简单关系可以通过下述讨论得出(Hudson，1947)。

• p. 355 •

设想一致密随机堆积体系处于六方和立方结构之间，六方和四方致密随机堆积的气孔率分别为 0.2595 和 0.4764，如果六方堆积的相对量为 a，则立方堆积材料的量为 $1-a$，那么平均气孔率 P 为

$$P = 0.2595\alpha + 0.4864(1 - \alpha) \tag{10-1}$$

进一步考虑一立方结构的一单位体积为$(2r)^3$，r 为球形颗粒的半径。在这样一个体积内，以立方堆积的形式可以放入一个颗粒，以立方堆积的形式可以放入$\sqrt{2}$个颗粒。立方结构的配位数为 6，立方结构的配位数为 12，则体积 V 中将有 N 个接触

$$N = V[12\alpha\sqrt{2} + 6(1 - \alpha)]/(2r)^3 \tag{10-2}$$

该体积中含有 n 个颗粒

$$n = V(\alpha\sqrt{2} + 1 - \alpha)/(2r)^3 \tag{10-3}$$

则平均配位数 G 为

$$G = \frac{12\alpha\sqrt{2} + 6(1 - \alpha)}{\alpha\sqrt{2} + (1 - \alpha)} = 6\,\frac{1 + 1.828\alpha}{1 + 0.414\alpha} \tag{10-4}$$

消除 α，并将结果代入气孔率的表达式得

$$G = 26.493 - 10.737/\rho \tag{10-5}$$

此处密度 $\rho=1-P$.

其结果得到一个平均密度和平均配位数间的很平滑很简单的关系，如图 10-8 所示。同理可以通过推导出立方、正交、四方和单斜堆积结构的局部配位数的方法，来进一步讨论共平均配位数和气孔率的关系，这里由于不同偶数配位数结构的平均结果，必须考虑奇数平均配位数(Hudson，1947)。其结果也在图 10-8 中给出。可以看出，配位数的值作为堆积密度的函数稍微偏低。

Ouchiyama 等(1980)进行了另一几何学分析，其结果得到与上述相似的表达式。该表达式为

$$G = \frac{32}{13}(8\rho - 1) \tag{10-6}$$

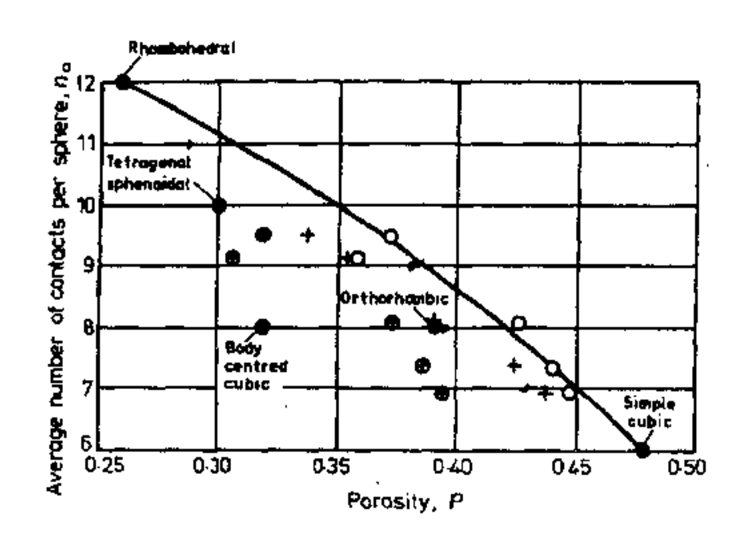


图 10-8 一些特定堆积结构的每个球形颗粒的平均相互接触数与气孔率的关系以及不同堆积混合体系的计算结果(根据 Hudeson,1976)

该结果与前者的区别在于后者是根据一个颗粒被邻接颗粒包围形成的空隙体积计算的。从而后一表达式通常可以用于需要了解堆积密度与局部配位数间关系的场合。

· p. 356 ·

如前所述,模型试验已获得致密随机堆积的平均堆积密度和配位数分布的情况,该分布示于图 10-9(Wadsworth,1960;Belik,1989)。可以看出当平均配位数约为 8 时,堆积密度约为 0.6,这非常接近于致密随机堆积的密度。

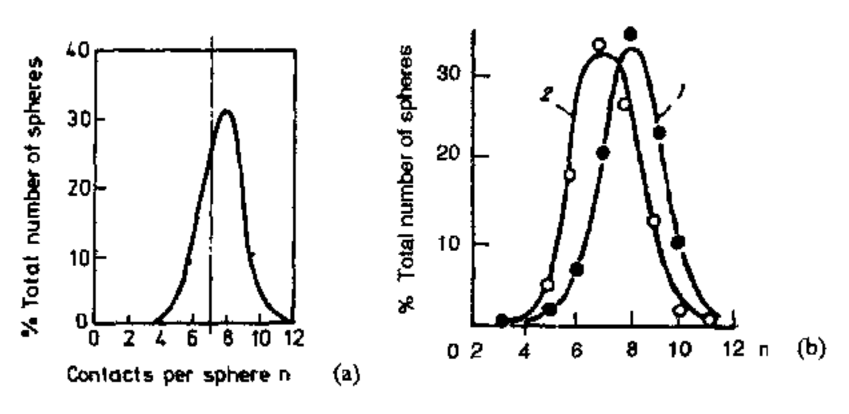


图 10-9 (a)Wadsworth(1960)实验测定的配位数-密度分布关系;(b)Belik(1989)进行的与(a)相同的计算的结果

需要指出,通常的生坯结构中不能产生致密的均匀堆积,这是由于实际陶瓷结构是在很强的颗粒间作用力的作用下由颗粒堆积获得的,这显然会导致结构中存在着大于颗粒尺寸的大气孔。这些大气孔在机械振动下仍然会存在。基于这一原因我们应该大致地将随机致密堆积看成理论最大值,因而如果要生产一种高强度可靠的陶瓷材料应尽可能地接近它。

· p. 357 ·

为了进行配位数问题的统计处理,我们现在应该尝试建立考虑其体系的统计特性的

堆积。用下述方法进行一简单的分析，它也许在某种程度上将堆积特性与颗粒预先形成的不易振开的团聚联系起来。首先，定义一堆积点阵，它具有均匀的配位数 G_0，它可以高至理论最大值。随后该点阵被颗粒及空隙填充，如果 ε 为堆积密度，则在一特定颗粒旁的某一点阵点，颗粒的概率为 ε_0。如果我们现在在颗粒周围进行填充，使其颗粒数为 G，空隙数为 G_0-G，则我们有 $G_0!\ /[G!\ (G_0-G)!]$ 种可能性，每种可能性的概率均相等。

颗粒周围有 G 个颗粒和 G_0-G 个孔隙的概率为 $\varepsilon^G(1-\varepsilon)^{G_0-G}$，则在密度为 ε，配位数为 G 的堆积中的某一点颗粒的概率可以表示为概率密度函数 $\phi(\varepsilon,G)$

$$\varphi(G,\varepsilon)=\frac{\varepsilon^G(1-\varepsilon)^{G_0-G}G_0!}{(G_0-G)!G!} \tag{10-7}$$

在此式中，G 可以取任意值，但不能超过 12。

参数 ε 与密度有直接的关系：

$$\rho=0.74\varepsilon \tag{10-8}$$

如果我们进一步令 ε' 为堆积密度的局部值，则若已知配位数与密度的关系就可以容易地发现堆积密度分布 $\phi(\varepsilon')$ 的局部值的分布：

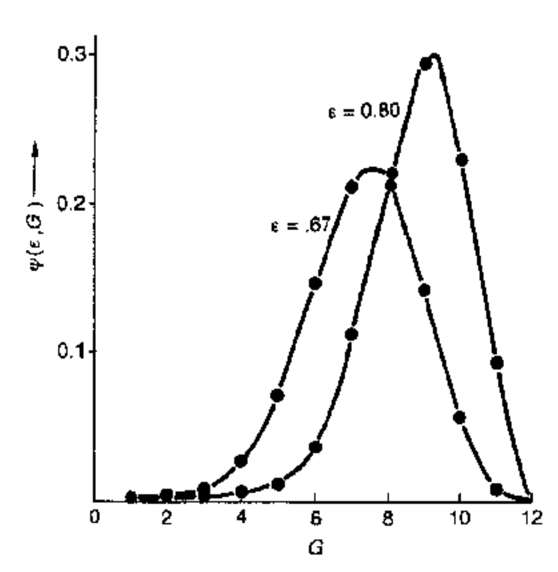


图 10 10　根据本章所述的简单模型计算的配位数密度分布曲线

$$\varphi(\varepsilon')=\varphi[G(\varepsilon'),\varepsilon]\frac{dG}{d\varepsilon'} \tag{10-9}$$

G 和 ε' 的关系可根据 10-8 式得出

$$G=14.4\varepsilon'-2.4 \tag{10-10}$$

测定 G 的实际值的实验表明高达 12 的配位数是不常见的，而 11 或 10 比较普遍。在常规陶瓷工艺中平均堆积密度一般在 0.8 到 0.65 间变化，取决于所采用的成型工艺方法。在图 10-10 中示出两条配位数分布曲线，一条为致密堆积，另一条为疏松堆积。在 10-7 配位数分布表达式中，实际配位数与堆积密度应看作独立参数。但是如果我们要获得堆积密度分布 $\phi'(\varepsilon')$，我们应考虑由工艺技术引入的变动所决定的堆积密度变动。

• p. 358 •

如果我们对所有可能的堆积密度值进行积分，则可以获得实际配位数分布作为平均堆积密度 $\bar{\varepsilon}$ 的函数，此时考虑到了结构密度的所有变化。

$$\phi'(G,\bar{\varepsilon})=\int_{\varepsilon}\varphi(G,\varepsilon)\phi'(\varepsilon)d\varepsilon \tag{10-11}$$

将所有配位数值加和则可保证归一化。

$$\begin{aligned}\sum_G\varphi(G,\bar{\varepsilon})&=\sum_G\int_{\varepsilon}\varphi(G,\varepsilon)\phi'(\varepsilon)d\varepsilon\\&=\int_{\varepsilon}\sum\frac{G_0!}{(G-G)!G!}\varepsilon^G(1-\varepsilon)^{G_0-G}\phi'(\varepsilon)d\varepsilon\end{aligned}$$

$$= \int_{\varepsilon} (\varepsilon + (1 - \varepsilon))^{C_0} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\varepsilon} \phi'(\varepsilon) d\varepsilon = 1$$

对于图 10-10 中所示计算的配位数密度分布，假设堆积密度变动的标准偏差为 5%，且平均堆积密度相同。根据上述分析可以得出结论，由于统计原因，所得到配位数范围较宽，并且，当堆积密度局部平均值的离散较小时，便对该变动具有很大的影响。应该进一步强调，在常规陶瓷工艺中，体积密度经常会有明显的变动。这种变动会对烧结时结构的稳定性有很大的影响，并很容易使一些区域具有高的烧结速率，而另一些区域具有低的烧结速率，最后这会导致最终产品的缺陷或变形。

10.3.3 双峰分布球形颗粒的堆积

要讨论双峰分布问题，我们应首先考虑不同尺寸的颗粒的堆积，许多研究者曾进行了详尽的讨论(McGeary，1961；Wertman 等，1930；Funas，1928/1929；Messing 等，1978)。但这里讨论的目的是至少要定性地指出多峰分布的堆积会具有哪些优点。

假设有两个颗粒体系，它们均可以单独堆积至其随机密堆，如体系中粗颗粒的体积分数为 α，其固相体积为 V_{01}，则细颗粒的体积分数为 $\alpha-1$，其固相体积为 V_{02}，V 为堆积的总体积，V_0 为颗粒的固相体积。

如果体系的质量为 M，固相密度为 α，则

$$V_{01} = M\alpha/\sigma; \quad V_{02} = M(1-\alpha)/\sigma \tag{10-12}$$

如果 V_1 和 V_2 分别是粗和细颗粒单独堆积时的总体积，则可以定义固相体积分数分别为：$v_1 = V_{01}/V_1$ 和 $v_2 = V_{02}/V_2$，因此 $V_1 = M\alpha/\sigma v_1$ 而 $V_2 = M(1-\alpha)/\sigma v_2$

粗颗粒所形成的孔隙为：$V_1 - V_{01} = V_2$，因此，可以得到

$$(1-\alpha)/\sigma v_2 = \alpha(1-v_1)/\sigma v_1 \tag{10-13}$$

• p. 359 •

该公式基于这样的考虑：首先用粗颗粒填充空间，然后用细颗粒填充其孔隙。因此我们从 $\alpha=1$ 出发，并引入小颗粒使其减小，直至某一点不再有填充这种小颗粒的空间。因而 10-13 式的解给出 α 的最小值。对于随机致密堆积 α 约为 0.73。

当我们求取堆积的固相含量最大值 v 时，可以得到

$$v = (V_{01} - V_{02})V_1 = v_1/\alpha = v_1 + v_2 - v_1 v_2 \tag{10-14}$$

结果 v 的理论最大值为 0.86，对应于 $\alpha=0.73$。在前面的讨论中，我们从大颗粒的致密随机堆积出发，逐渐用小颗粒(实际上是无限小颗粒)填充大颗粒的孔隙，小颗粒也是局部致密随机堆积。同样可以从小颗粒的堆积出发，使小颗粒合并成大颗粒。

同先前一样，如果混合颗粒中小颗粒的体积分数为 $1-\alpha$，则其体积为

$$V_2 = M(1-\alpha)/\sigma v_2 \tag{10-15}$$

混合颗粒的总体积可以由上述讨论得出

$$V - M\alpha/\sigma + M(1-\alpha)/\sigma v_2 \tag{10-16}$$

此时颗粒的固相体积为 σ/M，固相体积含量 σ/MV 可以由下式得出：

$$\sigma[\alpha/\sigma + (1-\alpha)/v_2\sigma]^{-1} = v_2/[1-\alpha(1-v_2)] \tag{10-17}$$

如果将两个分析结果归纳起来则固相体积分数在其推导的特定的区间内分别由两个式子表示

$$v = v_1/\alpha \qquad 对于\ \alpha(v = v_{max}) \leqslant \alpha \leqslant 1$$
$$v = v_2/[1 - \alpha(1 - v_2)]$$
$$0 \leqslant \alpha \leqslant \alpha = \alpha(v_{max}) \tag{10-18}$$

显然，如果令两个公式相等，并消除 α，则 $v=v_1+v_2-v_2v_1$，正如其应该的那样。

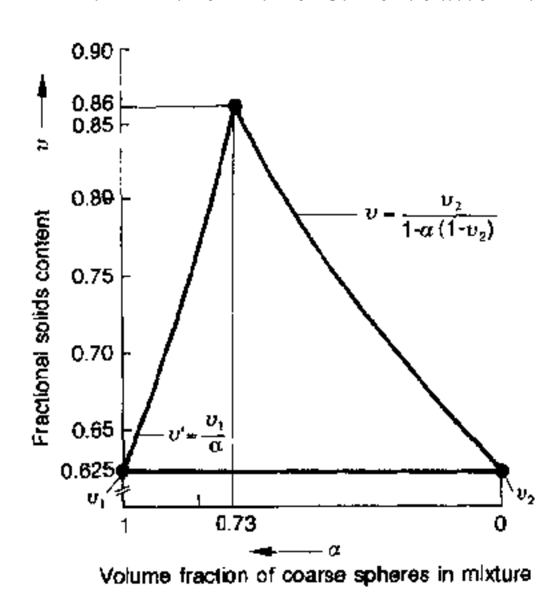


图 10-11 粗细球形颗粒随机混合的固相体积含量计算结果

图 10-11 示出了所讨论体系的这一模型。模型试验的尺寸关系虽然不理想，但结果已表明确实存在一个高的堆积效率，不过当颗粒直径之比接近 1 时该最大值迅速降低。

10.3.4 溶胶-凝胶结构

溶胶是一含有两种或多种组分的流态胶体体系。亚微米粉末的悬浮液为溶胶，无机聚合物溶液也是溶胶。

胶态陶瓷工艺过程是制备具有一定性能的溶胶、并进一步将溶胶制备成陶瓷产品的过程。通过控制颗粒间相互作用来控制坯体显微结构进而控制最终产品的显微结构。

• p. 360 •

对于胶态陶瓷工艺技术，我们定义凝胶为一具有粘-弹性行为的固-液胶态体系，通常在工艺操作所涉及的时间内其屈服应力很低。Brinker 和 Scher(1990)曾对物质的凝胶状态进行了全面的深入的讨论。根据其中的颗粒性质、颗粒间作用及其体积分数的不同，一种溶胶的行为可以更象凝胶而不象粘性液体。

干凝胶(xerogel)是在空气下干燥的凝胶，气凝胶(aerogel)是超临界干燥的凝胶。根据上述定义，经过干燥后的凝胶实际上不是(真正的)凝胶。陶瓷材料的溶胶-凝胶工艺过程是首先制备浓溶胶，第二步，注入模型中以制备块体陶瓷或在基体上涂覆以制备致密或多孔薄膜，第三步使溶胶胶凝，第四步使凝胶干燥，第五步，将干凝胶或气凝胶烧结。

溶胶-凝胶工艺和亚微米粉末的工艺过程有很多相同之处，两者均采用胶态工艺，在多数情况下仅是量的区别而不是质的差异。然而，通常在陶瓷工艺中溶胶-凝胶工艺有特定的涵义，它是指通过水解和/或浓缩一个由多种配位基包围的金属离子，即无机盐或金属有机化合物如 $Al(OC_4H_9)_3$ 来制备溶胶的那种工艺过程。亚微米粉末凝胶是通过混合和球磨制备的。

我们用溶胶-凝胶来表示较小的胶体尺寸即<100nm 的颗粒或聚合物的胶态过程。现在我们将重点从理论上讨论颗粒凝胶及其干凝胶的结构，凝胶及干凝胶的实验表征将在 10.4 中讨论。

凝胶的显微结构与其形成前的溶胶性质有很大的联系。如果溶胶中浓悬浮颗粒相互强烈地排斥，则由于电粘效应溶胶可以表现为凝胶，在这些凝胶中，实际上不存在固-固接触，干燥时这种致密堆积的干凝胶形成一相对窄的气孔尺寸分布。因而这类凝胶通过有支

撑的薄层烧成,特别适合于制备陶瓷薄膜。

在有些溶胶中,由于存在颗粒间吸引力及一定的团聚活化能,因此颗粒间有一定的粘结可能性,从而会形成颗粒簇团和簇—簇团聚。填充空间的现象(簇团渗析)的发生便是溶胶到凝胶的转化点。当粘结可能性高时(低的活化能),则通过扩散控制团聚(DLA)和扩散控制簇—簇团聚形成足够高颗粒体积含量的凝胶,当活化能高时,可通过反应控制团聚(RLA)及反应控制簇—簇团聚(RLCA)形成更致密的凝胶(例如 Jullion,1988;Meakin,1988)。

团聚的颗粒凝胶通常具有更加开放的气孔结构,因为其配位数小,从相当于致密堆积的 8 到相当于三面体堆积的 3(Brinker 和 Scherer,1990)。在干燥时开放的凝胶发生显著的收缩,所以形成的干燥胶的显微结构将是收缩和变形了的原凝胶结构,其配位数增加了(Brinker 和 Scherer,1990)。由于经常有大的收缩,因此有发生诸如裂纹等宏观显微结构缺陷的危险(Zarzycki 等,1982)。

• p. 361 •

采用计算机对 DLCA 或 RLCA 形成过程进行模拟可以对凝胶的形成和结构进行深入的了解。可以用诸如几何统计等方法对模拟结构进行研究。

由 DLCA 或 RLCA 形成的颗粒凝胶的显微结构不能用前面所述的堆积模型来描述,但是这种结构可以成功地用 Bremer 等人(1989)所示的分形几何学概念来描述。

这表明凝胶结构在一定的尺寸范围内是不变的。颗粒网架的性能是由于形成凝胶的这些颗粒簇团也具有分形性(Jullien,1988;Meakin,1988)。然而在宏观尺度,颗粒凝胶是均匀的。

在一个分形簇团中的总颗粒数 N 由下式给出:

$$N = \left(\frac{R}{a}\right)^{D} \tag{10-19}$$

式中,R 为簇团的半径,a 为颗粒半径,D 为簇团分形维数。D 总是小于欧几里德维数 d。因此簇团密度随着尺寸增加而减小。稀释体系或凝胶中簇团的 D 值表征着其显微结构。计算机模拟结果表明硬 DLCA 和 RLCA 簇团的 D 值分别为 1.78 和 2.04(Botet 和 Jullien,1988)。如果簇团在粘结后允许重组或团聚是可逆的时,则簇团可以更致密(D 值更高)(Jullien,1988)。

Bremer(1991)推导出凝胶的颗粒体积分数与其簇团平均半径 R_g 之间的下述关系:

$$\phi = \left(\frac{R_g}{a}\right)^{D-3} \tag{10-20}$$

R_g 为

$$R_g = \left(\frac{\sum R_i^3}{\sum R_i^D}\right)^{1/(3-D)} \tag{10-21}$$

式中,R_i 为第 i 个簇团的半径[1)]。

借助于凝胶中密度-密度相关函数 $C(r)$ 可以得到凝胶中密度波动的定量表达式,$C(r)$ 为

1) 原文误为尺寸为 i 的簇团——译者注。

$$C(r)=\frac{\langle\rho(x)\rho(x+r)\rangle}{\rho^2} \tag{10-22}$$

式中，括号表示在凝胶中所有方向上和所有位置 x 上的平均值，ρ 为平均密度。密度-密度相关函数是两点相关函数（参见 10.3.6），在长度单位大于颗粒半径 a 时，$C(r)$便与径向分布函数相同。

将密度-密度相关函数积分，则得到半径为 R 的凝胶球体的质量。

$$M_p=\rho\int_0^R 4\pi r^2 C(r)\mathrm{d}r \tag{10-23}$$

半径为 R 的分形簇团的质量为

$$M_p=\left(\frac{R}{a}\right)^D\times\frac{4}{3}\pi a^3\times\rho_p \tag{10-24}$$

最后两个式子得出密度相关函数 $C(r)$和长度单位 $r(r>a)$间的关系(Bremer，1991)。

$$C(r)=\frac{D}{3\phi_0}\left(\frac{r}{a}\right)^{D-3} \tag{10-25}$$

· p. 362 ·

现在我们可以在一适当 r 区域内通过 $C(r)$对 r 以对数对数作图方法决定分形维数。当 r 较大时，对于一均匀的凝胶，$C(r)$不随 r 而变化。关于陶瓷学中分形概念的详细讨论由 Schaefer(1989)和 Schaefer 与 Keefer(1986)给出。Brinker 和 Sherer(1985)对由金属醇盐所制备的凝胶及其胶凝过程进行了详尽的讨论。

10.3.5 分级簇团堆积

分级簇团堆积的概念与颗粒因相互作用力而形成簇团的概念紧密地联系在一起。颗粒间的作用力可以是排斥力也可以是吸引力。在电稳体系中，两个胶体颗粒间的相互作用力由 DLVO 理论描述，通常排斥能和范德瓦尔斯力两者结合作用的结果形成一对电位能，其最大值或者在排斥区间或者在吸引区间，它将两个总是吸引的最小值分开。

Aksay 等(1986)采用有效 ζ 电位表征了胶体体系中可能出现的不同状态。它们在类固、类液及类气胶体结构间变化。在这种结构中发现存在着几代颗粒簇团。颗粒簇团形成于胶体固化过程中。

第一代簇团从簇畴开始，由一次颗粒紧密堆积形成。簇畴的尺寸随颗粒间结合能增加而减小。一些这类簇团堆积在一起形成第二代簇团。这些第二代簇团的簇畴间空隙通常是连续变化的。当颗粒间结合能较低，则形成紧密的联嵌形式的多畴结构，它类似多晶原子结构，并具有虹彩特性(Pieranski，1983)。随着颗粒间结合能增加，由于簇团的刚性使簇畴联嵌减少，簇团便堆砌成组织，减小的簇畴尺寸和增大的簇畴间空隙的联合结果使得虹彩性消失，

第三代簇团的形成可以进一步降低堆积效率。其伴生的空隙是第二代簇团间的空隙。

本理论最重要的一点是显微结构的分级性，它可以通过改变单个颗粒的 ζ 电位以改变颗粒间的相互作用力来得到。

另外值得一提的是分级颗粒堆积的描述是从空隙观点出发的。

虽然空隙是连通的，但我们可以将其看成是由分开的气孔组成的。它们之间由相接的球面连通，每个气孔均有一体积、形状和配位数，气孔的配位数是形成其表面边界的颗粒

的数量，可以容易地看到，分级堆积结构也反映于气孔配位关系中。这一认识的特别重要性在于在烧结过程中，结构中气孔的减少只发生在气孔配位数小于某一临界值的时候。这一临界值与构成气孔的颗粒表面能及界面能相关。即取决于体系的两面角(Lange，1984)。

还应进一步指出，这一分级堆积结构理论也可适合于描述注浆及烧结过程，在本章中我们随后还将回过来讨论这一点。

· p. 363 ·

10.3.6 可测量量

考虑一简单的仅由固相和气相构成的颗粒坯体(双连通的两相体系)。

我们的目的是研究材料的一些性能，使其在随后的工艺过程中和最终的陶瓷材料具有可预期值，并可通过统计几何方法进行定义。在 10.3.4 节中我们已知空间相关函数表示显微结构的定量关系。现在让我们先讨论这些函数的定义和性能。

根据 Berryman(1985)我们定义函数 $p(\boldsymbol{r})$，它是某一材料性能 p 在空间矢量 $\boldsymbol{r}$ 所示的位置的值。对于随机的材料，我们认为 p 只有两个数值，p_0 是位置在空隙处的值，p_1 是位置在固相颗粒处的值。则我们可以定义随机函数：

$$f(r) = \frac{p(\boldsymbol{r}) - p_0}{p_1 - p_0} \tag{10-26}$$

当 $\boldsymbol{r}$ 在材料的 0 位(空隙中)时，其值为 0，当 $\boldsymbol{r}$ 在材料的 1 位(固相)，其值为 1，该函数全面定义了多孔显微结构。

然而，正象我们将要看到的那样，在现实中，仅有很少这样的统计性质可以进行测量。前面提到 Fara 和 Scheidegger(1961)所定义的稍有差别的随机函数也有类似的结果。

1 位的相关函数为

$$\hat{S}_1 = \langle f|r|\rangle = \phi \tag{10-27}$$

式中，ϕ 为组成 1(固相)的体积分数，材料的气孔率为 $\varepsilon=1-\phi$。这一点很容易看出，因为 $\hat{S}_1$ 实际上就是在材料中随机选取的一点为固相的概率(第一级统计)。对于各向同性的材料，$\hat{S}_1$ 可以通过材料的二维或甚至于一维图像测量出。

两点相关函数为

$$\hat{S}_2 = \langle f(r)f(r+x)\rangle \tag{10-28}$$

对于各向同性材料，$x=|x|$，$\hat{S}_2(x)=\hat{S}_2(x)$，则 $\hat{S}_2(x)$ 是两个间距为 x 的点均在材料 1 处(固相)的概率。由于 $f^2(r)=f(r)$，因此 $\hat{S}_2(0)=\hat{S}_1=\phi_1$，并且当材料中不存在长程有序时

$$\lim[\hat{S}_2(x)] = \phi^2 \tag{10-29}$$

德拜(1957)最早指出这种材料的比表面积 a_s 可以由下式表示：

$$a_s = \frac{A}{V} = -4\phi(1-\phi)\frac{\mathrm{d}\hat{S}_2(0)}{\mathrm{d}x} \tag{10-30}$$

式中，A_s 为总面间面积，V 为材料的总体积。

相关函数可以由小角度散射技术(例如 Debye，1957)和/或成像技术(例如 Berryman，1985)来测量究竟哪种技术更适宜，取决于材料的结构单元的尺寸及其它因素。

测量 $\hat{S}_2(x)$实际上与应用偶极统计(第二级统计)法相当,即将一长度为 x 的杆随机地放在测量截面上 n 次,并计算其两端均有固相或空隙上的概率。

• p. 364 •

还有许多其它定量的立体法或图像分析方法可以从二维图像测量形态参数(Fishmeister,1974;Serra,1982;Russ,1990).这些方法由于目前的计算机辅助显微技术而更易于应用。

坯体的气孔率和比表面积也可由其它方法测得。例如坯体的气孔率可以通过阿基米德法测定:将坯体浸入一不润湿液体中来测量总体积 V_T,并用 He 比色计测量固相的体积 V_s 来测得,气孔率 ε 为:$\varepsilon=(V_T-V_s)/V_T$。

气体吸附方法被广泛地用于测定比表面积。

当我们将比表面积表示为单位气孔体积的表面积($=A/V_p$),则 V_p/A 便具有长度的单位。这一长度的二倍称为多孔材料的液力半径(对于圆柱体来说,这一值等于圆柱半径)。

当气孔变得很小(仅数倍于分子尺度)或当气孔表面无限粗糙时气孔率和比表面积的定义和测量便成为问题(Everett,1988)。

气孔尺寸和气孔尺寸分布通常使用不太严格。实际上双连通颗粒材料只有一个气孔,其几何形状特别复杂。定义一气孔尺寸(分布)意味着将气孔空间分离开。这样必然多少带有任意性(Dullien,1979;Everett,1988),确定给一个特定气孔尺寸的体积取决于气孔结构模型及所采用的实验方法(参见 10.4)。我们会发现这将大大地影响气孔"尺寸"数据整理结果,这一结果反映了比如 Hg 气孔计或气体吸附结果与实际气孔结构的关系。

由于气孔通常具有颈缩区及颈缩区之间的宽区域,因此常常需要区别气孔颈口或管喉和孔腔及其各自的分布。从坯体干燥、粘结剂烧除及烧成行为看,气孔率、比表面积和气孔尺寸(颈口及孔腔)分布是坯体显微结构的重要参数。然而,要预测烧结行为还需要了解诸如颗粒配位数和空间波动情况等结构参数。平均配位数可以采用等径球堆积的二维截面的足够清晰的显微结构照片来测得。

10.3.7 与坯体结构相关的工艺技术

在本讨论的范围内不可能详细综述坯体结构与其先前的工艺路线间的关系,不过可以考虑几个特定情况,从而至少可以进一步指出控制显微结构的最重要的一些因素。

为了这一目的,我们将首先讨论用来获得一坯体结构的沉降和注浆技术,它可以作为致密烧结材料的前驱体,也可以用以制备具有严格控制气孔率的多孔材料,然后将讨论一个干法工艺的例子。

10.3.7.1 湿法工艺

为了了解坯体显微结构与工艺参数的关系,我们现在将重点考虑在湿坯形成时固化的界面。

• p. 365 •

在讨论颗粒间的相互作用时我们只考虑范德瓦尔斯吸引力、静电斥力和可能存在的位阻排斥力三者的综合结果。根据这些力的相对大小及颗粒间距,总的力可能是吸引力或

排斥力。通常在较大间距，静电作用力将超过范德瓦尔斯力，而位阻排斥力只在很短的间距内起作用。当在一相当大的间距内排斥力为主时，该悬浮体的颗粒将不絮凝。颗粒的热运动可以克服排斥能垒，这将使悬浮体中的颗粒絮凝而在悬浮体中长出大的团聚体。我们已经确知由一稳定的（不絮凝的）悬浮液形成的沉降层具有一很致密的结构，而由絮凝液所形成的沉降层具有高的开放的气孔率。

在前面的讨论中根据沉降前稳定的悬浮态已经得出一些结论，然而，考虑一下在悬浮体与固化成的湿结构间界面上实际所发生的情况也很有意思。界面处实际的情况取决于沉降力（在注浆情况下是重力或离心力及阻滞力）和渗透压间的平衡，后者存在于颗粒密度梯度较大的场合。

在附录（10.5.1）中示出，固化的颗粒堆积增长速率 v_f 可以由下式表示：

$$v_f = \left(\frac{\partial \varphi v}{\partial \varphi} \right)_t \tag{10-31}$$

我们可以在图 10-12 中很容易地看出这一结果。考虑图中三条线，左上边一条线代表一特定颗粒的位置作为时间的函数。一旦这一颗粒接触到固化面，它便不动了，而成为坯体结构的一部分。下面一条线表示如 10-41 式所示的固化表面的推进。这后一条线也将区域分为两个部分，一个区域具有悬浮液中的颗粒密度，另一个区域具有坯体的颗粒密度。很明显在这一场合固化前沿处密度具有不连续性。

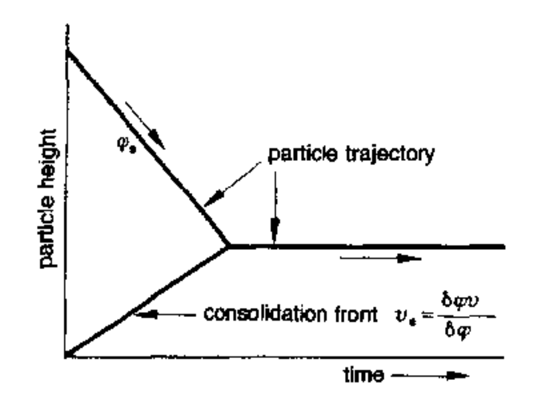


图 10-12　在向下力作用下颗粒悬浮体固化以形成沉积层和固化前沿的示意图

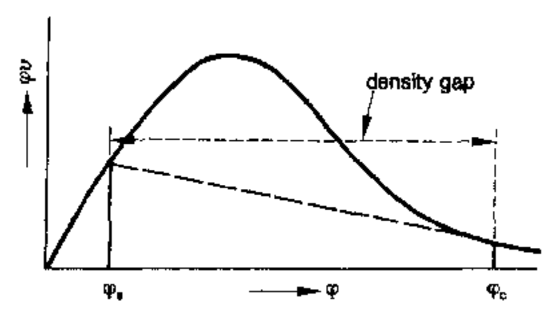


图 10-13　在受阻沉降颗粒流动使沉降条件下作为悬浮液颗粒密度的函数的沉积密度形成一个间断

显然上面讨论的情况为理论极端情况。如果悬浮液不絮凝，颗粒间将存在排斥力，它必须被克服才能致密化。这一作用可以是热激发，那么将需要一段时间以迫使颗粒到另一颗粒的附近，从而范德瓦尔斯力成为主要作用力。在这样的任一情况下，颗粒流动和致密化受阻，不连续性被抵消。实际上，颗粒流动致密化间形成一种连续关系。然而应该记住，固化前沿面只有当 $\partial \varphi v / \partial \varphi$ 为负值时才存在。

· p. 366 ·

现在我们要看一看在密度变化大的地方会发生什么情况。

只要颗粒流动随颗粒密度增加而减小，就会存在固化前沿。在远离坯层表面的较低密度区，颗粒流动速度较低，而越靠近坯层表面速度越高。其结果是在静态条件下以及受阻沉降情况下会产生一密度梯度。图 10-13 示出通常当已知颗粒沉降流动及密度间关系时如何确定颗粒密度的不连续性情况。

当颗粒流动的行为比上述例中更平缓时，不连续现象仍然存在，但是坯体结构将以比

不连续处更高的ϕ值致密化。显然这表明在这种条件下所形成的坯体结构将可能形成不可控气孔，因为进入固化区的颗粒将不能再动，不能沉积到一个稳定和致密的环境中。

在附录中作为例子讨论了由水动力所致的受阻沉降的情况。

到目前为止，关于坯体结构形成的讨论已表明在悬浮液沉降时会产生颗粒密度不连续现象。在受力沉降和重力沉降以及陶瓷工艺过程所选用的常规注浆为主的条件下，均会产生这种不连续现象。

还有一种效应可以在某种程度上减少密度不连续现象，特别是当颗粒尺寸很小时。这一效应直接与渗透压相关，并且在固化的前沿面附近处，正好存在大的渗透压力梯度之时最强。此时很容易从布朗运动角度来理解这一效应，这里也是只考虑颗粒间的直接作用而不考虑熵变效应。在附录中给出了描述这一过程的一些重要基本公式。

在讨论中指出为了形成稳定的湿坯结构，由重力沉降、受力沉降及机械阻滞力所致的颗粒流高于颗粒产生的渗透压。

如果要获得一个均匀的有序排列的坯体结构，则应使体系稍微高于由渗透压作用所致的受阻沉降的限度。在此条件下，形成坯体结构的颗粒堆积进行得较缓慢，每个颗粒均有时间迁移到一个能量最低的位置以形成一致密结构，

· p. 367 ·

常规注浆采用很细的不沥泥的多孔材料作为模型，在开始时的坯层形成速度很高，并逐渐降低，最后达到阻滞力与渗透压平衡。已经发现在这种情况下在模型表面处的坯体结构通常比直接在浆料一边的坯体密度稍低一些。这种现象也在烧结过程中反映出来，高密度一边烧结速率较低密度一边高。因而复杂的形状通常将产生内部应力而开裂或形成缺陷，而简单的平板状的坯体会发生翘曲，其凸面指向模型一边。

作为上述成型过程描述的结论，我们可以说除其颗粒密度外湿坯结构与悬浮液的结构相似。这一结论至少适合于致密结构，但高空隙率颗粒堆积也被认为代表了悬浮液的絮凝状态。由于其不稳定状态，在后一种悬浮液中，含有大量具有随机的但是开放结构的簇团，在沉降过程中，这些簇团会聚集在一起，形成一致密随机堆积，从而构成一多孔结构，其特征是高度的多峰性分布。并且用这样的浆料注浆时由于液相到模型的传输更快，故此成型过程很快。通常这样的体系中坯体上层和下层颗粒堆积结构无明显的差别。

在前面的讨论中我们假设悬浮液中的颗粒可以与其邻近颗粒独立地运动。由于悬浮这些颗粒的液体的特定流动行为，因此只讨论了互相作用。前面已经指出如果慢速沉降则可以形成致密均匀的结构，而施力条件下形成的坯体的结构更开放。我们知道如果颗粒间作用力为排斥力，则颗粒会独立运动，这是指总体上静电力或位阻作用的分散力足以克服范德瓦尔斯力。静电排斥力与范德瓦尔斯力的作用结果可以形成一个几 kT 范围的长距离(第二)吸引的最小值。位阻排斥和范德瓦尔斯力的相互作用也可以形成一个类似的最小值。

当存在这样的情况时，颗粒在某种程度上将在沉积前组成较致密的团聚体。如果一个悬浮液以这种形式失去平衡，则它所形成的坯体结构是由致密堆积的簇畴进一步以很高堆积效率联锁而成的。整体结构的特征是双峰气孔尺寸分布，小气孔是由团聚体内致密堆积所引起的，大气孔是畴间的气孔。Aksay 等(1986)详细讨论了颗粒独立地堆积或以团聚形式堆积的一些条件。实验发现预先形成团聚体的悬浮液可以快速地形成具有开放结构的坯体，而稳定悬浮液的沉降进行得较慢，结果形成很致密的坯体结构。对于常规或压力

注浆来说也是这样。如果要想制备一个致密的薄坯，通常应采用稳定的浆料。不稳定的浆料可得到厚的空隙率更高的坯层。需要注意的是一般情况下团聚体不足以承受干燥力，因此通常坯体很容易发生重排。这一现象极大地遮蔽了坯体结构的特点，因此很难从干燥的坯体结构特性得出湿坯结构的特性。

• p. 368 •

10.3.7.2 干法工艺

要描述干压成型的结构特性很困难，通常该结构是一个致密的粉末结构。在采用干法成型时常常将粉末制成弱的团聚体以确保良好的流动性以完全充满模型。一般也使用润滑剂以使颗粒在受压时能在某种程度上相互滑过。对颗粒施以高的机械荷载可以破坏大的团聚体，因而使大的气孔消失。研究已表明这样压制的坯体中没有任何结构细节是由于团聚所致的。在这点上应该指出，在压制过程中颗粒迁移的相对位置是很有限的，因此可以说如果存在结构特点的话，则它的尺度也应该数倍于颗粒尺寸，而这也正是堆积过程统计特性所致的变动尺度。另外值得说明的是坯体大小尺度的结构变动可能由宏观力引起，即压制用模具的摩擦作用以及不适当坯体尺寸对粉末正常流动所引起的阻碍作用。但是这一现象不能由坯体结构观点来解决。而应该通过选择适当的成型技术条件来解决。

热等静压对于烧结来说是很重要的。实验已表明(Veringa，1993)在烧结时结构重组是如此完成的，即坯体堆积密度的任何变动(实际上它反映了坯体的配位数的差异)均被烧结时导致整体致密化效应的那些因素所放大，而热压所致的加速致密化并不影响重组速率，因此整体烧结可以很快加速，使得任何结构重组都没有足够的时间来很好地进行。由于这个原因，热压材料具有高密度，并在宏观及微观尺度上的晶粒尺寸差异较小。

10.3.7.3 干燥与烧结

尽管已经讨论了形成坯体结构过程中某些作用的一些机理，但在很多情况下，我们将会发现在干燥和烧结过程中结构将完全重排，因而只会有很少踪迹留下来能够反映出坯体结构的某些特性。

• p. 369 •

干燥过程中通常会产生很高的内部毛细管力，它会使致密的坯体产生收缩，在最坏的情况下，当进行很不均匀的干燥时，会产生很多的缺陷。这些缺陷会很容易地占整个陶瓷坯体的绝大部分。因此可以说毛细管力是很大的，至少足以使颗粒团聚体开裂或收缩。由于气孔尺寸小的区域毛细管力大，并且水从低气孔率处排除较难，因此一般地高密度区域的收缩较大，而低密度区域收缩小。在随后的几何分析中，我们将讨论一些相关的参数，它们对于干燥的坯体结构的形成和不稳定性的产生是很重要的。

我们从一个一维等径球粒子排列开始，假设它是完全润湿的。显然这一做法过于简化，但是可以看到具有不同颗粒尺寸的三维堆积，在不完全润湿情况下其行为会很复杂，但其主要的结论与此处假设的结果基本是一致的。该颗粒排列和其相关的几何参数示于图 10-14 中。毛细管作用力由下式表示：

$$(R + r_2)^2 = d^2 + (r_2 + r_1)^2$$

$$P = \gamma(1/r_1 - 1/r_2)$$

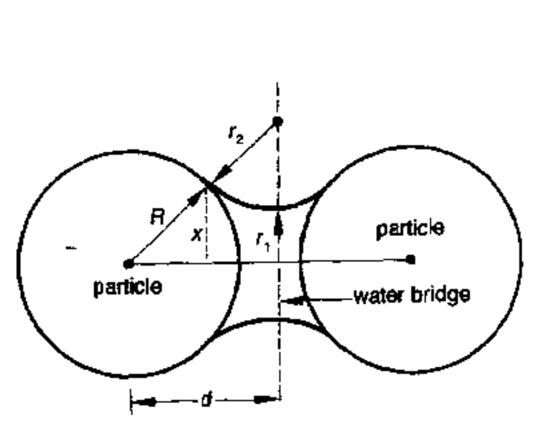


图 10-14　两相邻球形颗粒间产生干燥作用力的水桥示意图

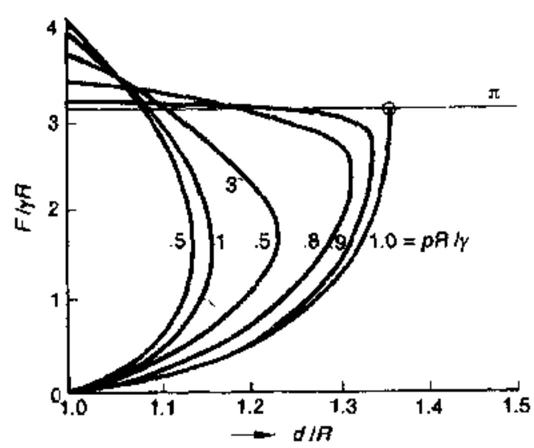


图 10-15　不同归一化水桥水压下两个相邻球形颗粒之间无量纲吸引作用与无量纲颗粒间距的关系数据是根据本章所介绍的简单模型计算的

$$F = -p\pi x^2 + 2\pi\gamma x^2/R \tag{10-32}$$

式中，p 为水的压力，γ 为水的表面张力，d 为颗粒间距，F 为两相邻的由水桥接在一起的颗粒间的力。进一步我们可以将 x 表示为

$$x = R(r_1 + r_2)/(R + r_2) \tag{10-33}$$

解 x 和 r_2，并将结果代入颗粒间力的表达式中，则得到如图 10-15 所示的作用力对于颗粒间距的双参数函数。

压力 p 为液体表面下的压力，它直接与外部水蒸气压 P 有以下关系：

$$kT\ln P/P_\infty = \Omega\gamma(1/r_1 - 1/r_2) = \Omega p \tag{10-34}$$

· p. 370 ·

式中，P_∞为平坦表面上水的蒸气压，Ω 为分子体积。我们可以以下面的方法理解堆积中颗粒的行为。当在某一颗粒间距小于1.36×R，蒸汽分压小于饱和蒸汽压时可以产生两个力。最大的力值对应于两个颗粒间的大水桥，我们称其为湿态力，小的力值对应于小水桥或干态。然而最重要的是这两种情况均产生于同一蒸汽分压，显然当干燥时体系必须由湿态转变为干态，而这一变化过程完成后不再发生重新排列。因此湿态便是最重要的，并且可以看出当颗粒变小或其间距变小时颗粒间力均增加。因此可以得出结论高密度簇团将倾向于比坯体的平均收缩大；并且，一方面由于颗粒间距小，另一方面由于水的蒸发比平均的慢，因此高密度簇团的干燥应力释放比开放的结构慢。另外，当颗粒间距大于1.36×R时，除完全润湿状态之外没有解，将不产生颗粒间力。最重要的是湿态结构确实表现出一定的变形以便适应过渡区域的结构变化。

根据这一过渡简化的模型还可以知道，当局部结构从湿态转变为干态时干燥前沿的行为，以及当干燥前沿由于堆积密度的普遍变动而发生弯曲时坯体内压力产生变动。这会使干燥时坯体的重排现象加强。

陶瓷工艺过程的最后一步是烧结，以获得期望的固体结构。这一过程严重地消除了颗粒堆积的特征。与干燥过程很相似，烧结时也将发生结构重排。这很容易通过考虑结构的自由能来理解。Veringa(1993)指出，一个局部或整体致密化的堆积体中颗粒的自由能 U

可以表示为

$$U(r) = U_0 - \gamma\pi R^2 G(1 - 1/z^2(r)) \tag{10-35}$$

式中忽略了致密化过程中配位数增加的所致的二次因素。$G(r)$ 为局部配位数的数值，z 表示如图 10-16 所示的烧结过程中颗粒重叠的相对量。如果引入局部颗粒堆积密度 $\varphi_s(r)$，它至少是所讨论材料中位置的函数，则可以在整个体积上进行积分，且假设局部致密化存在变动，可表示为 $z(r)=z_0+\varepsilon(r)$，则可得一级近似式：

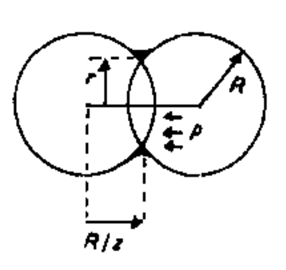


图 10-16 堆积的颗粒烧结过程中两个相互重叠的球形颗粒示意图

$$U = \int_v \left\{U_0 - \gamma\pi R^2 G(r)\left(1 - \frac{1}{[z_0 + \varepsilon(r)]^2}\right)\right\} \times \varphi_s(r)\mathrm{d}r \tag{10-36}$$

• p. 371 •

则作为一级近似可得

$$U = \int_v U_0\varphi_s(r) - \gamma\pi R^2\int_v G(r)\varphi_s\mathrm{d}r + \gamma\pi R^2\int_v \frac{G(r)}{z_0^2}\left[1 - \frac{2\varepsilon(r)}{z_0}\right]\varphi_s(r)\mathrm{d}r \tag{10-37}$$

其附加条件为

$$\int_v \varepsilon(r)\mathrm{d}r = 0$$

可以得出结论，在无整体致密化(z_0 为常数)的情况下，在 $G(r)$ 和 $\phi_s(r)$ 最高的局部先致密化，而通过配位数及密度低于平均值的区域结构膨胀来补偿，可以降低结构的自由能。

最后的一个结论是：在烧结的初始阶段结构的变化规律是配位数和/或密度高的区域较配位数和/或密度低的区域收缩快。由于密度和配位数存在着紧密的关系，我们可以看出在烧结的初始阶段最致密的区域致密化最快。

Lange(1984)从孔隙的角度讨论重排问题，也得出相同的结果。前面述及由配位数描述的孔隙结构由分级颗粒堆积所决定。进一步发现在烧结过程中，在颈连后所有孔隙均会发生一定的收缩，但是根据热力学分析，只有那些配位数小于某一临界值的孔隙才会消失。配位数高于临界值的孔隙将收缩到一个平衡尺寸。显然这一分析假设整个结构的配位数具有很大的差异，而在前一分析中假设这种差异较平缓，且并不要求整体致密化。然而需要指出，如果坯体结构整体可以致密化则重排过程将进行得更快。

后一现象在图 10-6 和图 10-7 中所示的薄膜情况下表现得非常明显。

一种悬浮液被涂层于一个预烧结的不吸水的多孔陶瓷基体上，也在完全相同的条件下制成一个固相体。两种坯料同时干燥并在低于基体预烧结温度下烧结。最终我们发现基体对涂层于其上的薄膜产生的制约力抑制了任何的尺寸变化及颗粒重排，而其材料本身确实发生了充分的颈连并形成较强的结构。另一方面起源于块体的同种材料发生了显著的致密化和晶粒生长。

10.4 表征方法

用于表征坯体的大多数技术也被用来表征烧结体，并在材料科学的其它领域也广为

所知。这里假定以下将要讨论的方法的一些基本知识已被大家所了解。

10.4.1 坯体的种类及表征技术的适应性

·p.372·

我们已定义坯体，且也将其分为饱和坯体和不饱和坯体。为了进一步对坯体进行分类，我们将仔细分析并讨论对于各种类型的坯体一些熟知的实验技术的适应性。

临界颗粒体积浓度(CPVC)的概念是根据油漆科学提出的(Bierwagen,1992)。CPVC是在一堆积体中当液相或聚合物刚好润湿并完全充满颗粒间空隙时的颗粒体积分数。当颗粒体积分数小于CPVC时，液相或聚合物相是连续的，而颗粒随机地弥散于其间。当颗粒体积分数大于CPVC时，则由于液相或聚合物相不足，因此有一些空隙被空气或蒸汽所填充。颗粒仍然接触形成连续相。

在颗粒体积分数等于CPVC时，坯体材料的力学性能、传质过程和光学性能会产生急剧的变化。

对于完全分散的粉末，其颗粒可以独立移动，其最密随机堆积便是在CPVC时。在实际情况下，由于存在絮凝、团聚和相分离等现象，一特定颗粒体系所表现出的CPVC[1]一般较低。

对于大多数陶瓷体系，人们希望CPVC越高越好。

CPVC概念被Pujari(1988)用于陶瓷的注射成型坯体，Nahass等(1992)将其用于陶瓷流延坯体。这些材料的颗粒体积分数稍高于CPVC。

当颗粒体积分数等于或小于CPVC时，坯体的颗粒间空隙不可能采用水银气孔计或气体吸附等侵入式技术(intrusive techniques)来研究。当颗粒间隙充满液相时，可以用渗透率法、小角度散射法和核磁共振(NMR)法研究坯体。在采用快速冷冻技术制备样品后，也可以用光学及电子显微镜技术。当颗粒间隙被聚合物充满时，也不能采用侵入式技术。可以在所有颗粒体积分数下采用的一种较新的技术是原子力显微镜(AFM)。但是这一技术仅限于进行试样(断裂)表面分析。

当颗粒体积分数高于CPVC，而固相聚合物部分填充颗粒间隙时，可以采用水银气孔计和气体吸附技术。但是，在高汞压力情况下产生的聚合物压缩和颗粒堆积的变形会使测量结果的分析复杂化。

由胶态过滤方法得到的干凝胶和干坯在由恒速干燥到减速干燥的转变点时通过CPVC点。在这一点空气侵入坯体，但颗粒体积分数随不饱和度增加而变化，始终保持恒定。这些材料可以采用上述所有方法来表征。不过水银气孔计技术会同样有上述缺点，而显微技术需要制备样品的技术，这也可能会引入人为影响。

为了根据气孔孔径范围对多孔坯体进行分类，我们采用普遍接受的IUPAC(1972)分类：

a. 大气孔：　$d>50$nm

b. 中等气孔：　2nm$<d<$50nm

c. 微小气孔：　$d<2$nm

---

1) 原文中误为CVPC。——译者注

这一划分主要是根据气体吸附和水银气孔计方法实验结果进行的。要注意坯体可能会由于其特定显微结构而有大气孔。气体吸附方法由于毛细力滞后现象而可以测量中等气孔。

• p. 373 •

水银气孔计方法可以用于宏观气孔范围。在我们讨论亚微米和溶胶-凝胶坯体时中等气孔对于干凝胶非常重要，而大气孔的下限范围即 50nm$<d<$300nm 对于亚微米坯体很重要。采用溶胶-凝胶技术还可以制备出用于气体分离的具有支撑体的微孔薄膜。在该种薄膜中大气孔和中等气孔均为缺陷，而应该消除以确保薄膜正常工作。然而微孔材料的表征超出本章讨论范围。有关详细情况可以参见 IUPAC 研讨会论文集：多孔固体的表征 I (Unger 等，1988)和 II (Rodriguez-Reinoso 等，1991)。

10.4.2 宏观结构和织构

坯体的显微结构对于烧结过程中显微结构的形成以及最终陶瓷的显微结构非常重要。多孔陶瓷的传输特性和致密陶瓷材料的力学性能均取决于显微结构。然而当材料具有织构或具有诸如大团聚体或大孔隙等宏观结构缺陷时，它们将决定其传输或力学性能。并且，由于许多测试显微结构特性的技术均给出整体试样的平均值，因此我们应该知道样品是否具有宏观结构缺陷或织构。

宏观结构缺陷通常是不希望的，常常是由于不当操作所致。这类结构缺陷如果仅进行如 SEM 的显微结构尺度的观察，常会被忽略。这已被 Correia 等(1989)所证实。他们发现采用亚微米氧化铝料浆注浆成型的陶瓷部件仍有可观的封闭孔隙，该材料在 1500℃烧结 1h 后，其抛光面在 50 倍的光学显微镜下可以显现出这些孔隙。Uematsu 等(1991)也发现了坯体中类似的情况。这些作者提出了一种快速测定陶瓷坯体宏观结构缺陷的方法。他们采用一薄片样品(0.2mm)在其气孔中浸入有机液体，并进行氧化铝与气孔中有机液体折光率的匹配，这样尺寸在 5μm 左右的结构缺陷可以很容易地检测出，因此其分辨率比精密的层析 X 射线映像及超声波方法(Friedman，1987)还高。我们认为如果采用共焦扫描激光显微镜则可以显著地改进 Uematsu 等(1991)的方法。

对于光学致密材料，可以采用超声频率为 10—1000MHz 的声学显微镜来探测宏观结构缺陷。采用该技术可以探测厚至 2mm 的板状材料，其典型的分辨率达 50μm，不过也常常能够检测出小于这一尺寸的缺陷(Briggs 等，1982)，我们尚不知道这一技术是否能用于陶瓷坯体。

其它技术如声速衰减法可以用于检测浓悬浮液及其沉积层(湿坯堆积)中的空间密度(体积分数)变动(McClements，1991)。

• p. 374 •

采用计算机辅助轴向层析照像(CAT)和核磁共振成像(MRT)等成像技术可以进行坯体成型时的实时成像以及成型坯体的探测。可以以数百微米的分辨率绘出坯体中的气孔及粘结剂分布。目前这一技术正在进行改进(Bridger 和 Massuda，1990；Ellington 等，1987)。

像胶态过滤等方法形成的坏体中结构单元堆积密度梯度等所致的密度梯度这一类织构现象可以通过 γ 射线衰减技术来示踪，Schilling 和 Aksay(1988)及其它一些研究者们均

对此作了报道。其分辨率取决于聚焦直径，在 Schilling 和 Aksay 的工作中，聚焦直径为 3.2mm。

10.4.3 坯体显微结构，现行实践

在陶瓷工艺科学中坯体显微结构的研究很少独立地作为一主题。通常以某种成型技术进行的粉末工艺及结构一性能关系等是重要主题。

在陶瓷科学技术中大体作为常规实验方法的坯体显微结构表征方法有：

- 用阿基米德方法测定密度；
- 用水银气孔计法测定开口气孔率及表观气孔孔径分布(假设气孔为圆柱状)；
- 定性使用电子显微镜；
- 采用气体吸附滞后方法进行中型气孔表征。

目前在采用水银气孔计及气体吸附测定计算中，普遍采用简单的圆柱状或狭长口气孔模型，并进行接触角和润湿假设。这种情况在陶瓷工艺过程中对于类似坯体的比较和工艺效能的评价是很有用的。但必须知道，计算得出的气孔结构参数与实际气孔结构的联系并不很紧密。把气孔网络的渗滤理论、分形及计算机模拟技术结合起来，可以使这些表征方法的模型其得以改进。

下面简要介绍一下近期陶瓷文献中出现的坯体显微结构表征方法。

Rhodes(1981)研究了团聚体和颗粒尺寸对氧化钇稳定氧化锆烧结的影响，他们只测定了密度。

Sacks 和 Tseng(1984)对氧化硅等径球重力沉降堆积进行了有趣的研究。由稳定和团聚的溶胶获得的坯体分别用 SEM、水银气孔计和体密度测量方法进行了研究，坯体表面涂上了一层金-钯涂层以进行 SEM 分析；体密度测量通过测量试样的几何尺寸和重量计算得出，气孔孔径的比体积分布通过采用 Washburn 关于液相浸入圆柱状毛细管的公式测得，汞的表面张力采用了标准值。SEM 结果表明由稳定溶胶获得的坯体为多晶胶态晶体，其中存在不少晶体及晶界缺陷，而由团聚的溶胶获得的坯体除在很短的范围内外没有什么排列规律。由团聚的溶胶获得的坯体的气孔孔径分布具有高度的双峰特征。根据这些结果和 SEM 照片作者总结出双峰孔径分布对于团聚溶胶情况下的坯体来说是由团聚体内和团聚体间空隙引起的，对于稳定溶胶的坯体，是由三颗粒及四颗粒通道引起的。

· p. 375 ·

Yeh 和 Sacks(1988b)研究了亚微米氧化铝粉末颗粒尺寸对烧结的影响。采用 Stokes 中粒径均为 400nm 的窄分布(NSD)和宽分布(BSD)粉末，制成分散良好的浆料，用注浆法制得坯体。

用水作为介质，根据阿基米德法测得由 NSD 和 BSD 所制得的坯体的堆积密度分别为理论密度的 65%和 73%。NSD 坯体的平均气孔半径为～100nm，而 BSD 坯体的平均气孔半径为～58nm。Yeh 和 Sacks 采用的是水银气孔计，但未说明他们是如何分析测试结果的。这一情况表明水银气孔计可以看作是成熟的技术，不用进一步讨论。Yeh 和 Sacks 还指出他们的坯体仍含有局部密度梯度和堆积“缺陷”，它们将影响烧结行为和显微结构表征。对此他们除了对 SEM 观察结果作的评论外，未提供进一步的证据(Yeh 和 Sacks，1989)。在系列的研究中 Yeh 和 Sacks(1988a)采用同样的方法，研究了分级的亚微米氧化

铝粉末的工艺特性。

在一个非常出色的系统研究中，Roosen 和 Bowen(1988)采用未分级的含团聚体粉末($d=610nm$；$a_s=7.9m^2/g$)和分级的粉末($d=380nm$；$a_s=11.4m^2/g$)，研究了诸如胶态压滤、真空滤注和离心注浆等胶态成型技术与等静压成型技术对成型坯体显微结构和烧结行为的影响，坯体试样以 5℃/h 的速率升温至 120℃进行干燥，随后进行显微结构研究，一部分试样用于 SEM 观察其堆积结构，采用水银气孔计法测定坯体密度和气孔尺寸分布，其测试步骤较通常描述得更详细。

——用 2g 坯体分成 10 块进行。

——压力分 220 步升至 414MPa(3—4nm 气孔)。

——每一步均保持至恒压。

——Hg 的表面张力为 $485mN/m^2$，接触角为 130°。

——每次测定均采用完全相同的步骤。

这样的描述对于讨论不同成型方法所致的气孔尺寸分布的细小变化是很重要的。需要指出的是，此处作者仍未述及在分析时的气孔形状假设。由于测试采取了严格的控制步骤，因此所测得的气孔尺寸分布的差异便可以归结于坯体中颗粒堆积的差异。

Bellosi 等(1990)研究了氧化铝－氧化锆复合材料的注浆成型工艺。采用球磨并以木质素磺酸盐为分散剂制备出浆料，流动性测定表明浆料是稳定的。采用注浆速度常数来进行湿坯原位表征，速度常数由 $V=V_0+Kt^{1/2}$来定义，其中 V 为在时间 t 内模型吸水体积。V_0 为 V 的初始值，它与浆料以上模型以下的气隙有关。K 为单位模型/浆料界面面积的注浆速率常数。对于固相恒定的情况，K 只取决于渗透系数。低的 K 值表示高的堆积密度，干燥的坯体用来通过经典的水银气孔计和 SEM 方法进行气孔结构和颗粒堆积表征。

• p. 376 •

Cao 等(1988)研究了硅酸盐干凝胶的气孔结构，他们采用水银气孔计法，并用 Washburn 公式进行计算，采用 N_2 吸附法，用修正了的 Kelvin 公式进行计算。

另外，Kunze 和 Segal(1991)采用标准水银气孔计和气体吸附方法，研究水溶性有机添加剂对溶胶—凝胶法氧化物陶瓷粉末气孔结构的改善作用。仅研究了(973K)热处理了的干凝胶粉末。由水溶性有机物部分饱和的凝胶粉末可能难以研究，一方面由于添加剂会导致气体逸出，另一方面测试结果也难以分析。

Gauthier 和 Dnforth(1988)研究了单峰和双峰分布氧化硅球形颗粒胶态过滤成型的颗粒堆积，他们旨在研究典型陶瓷粉末颗粒尺寸和尺寸分布对所成型坯体堆积情况的影响。坯体的表征是用标准的气体吸附-脱附方法测定比表面积和气孔尺寸分布。SEM 被用于观测坯体的断裂表面。湿坯的表征是采用类似 Bellosi(1990)的方法测定坯层形成速度常数。他们发现渗透系数(坯层形成速度常数)和气孔尺寸分布随着体积分数增加而降低。他们的结果与 Furnas 的双元混合体系的随机致密堆积相符。

Taruta 等(1990)试图将颗粒堆积原理、密度测量、水银气孔计(经典的)、SEM 用于球形氧化铝粉末 c($6\mu m<d<7\mu m$；$D_{50}=6.3\mu m$)和亚微米氧化铝粉末 f($d<1\mu m$；$D_{50}=520nm$)的双元颗粒混合体系的等静压成型中。c/f 比值从 1 变到 10。他们发现其结果与 Furnas 的颗粒堆积模型吻合得很好。他们从双峰气孔尺寸分布已知颗粒直径和 SEM 观察结果进一步指出，在 $c/f=10$ 时坯体的堆积结构介于斜方和立方堆积之间。当 c/f 值在

9 到 5 之间时坯体的气孔尺寸分布较宽，坯体中有致密区域和不致密区域。坯体中大气孔的数量随着细颗粒的增多而减少。当 c/f 值在 4 到 0 之间时坯体气孔尺寸分布较窄，在坯体中没有发现大的气孔。水银气孔计测试的气孔尺寸结果与颗粒堆积分析结果能达到定量的一致，但如果采用更复杂的水银浸入数据的分析方法，则会有一些改变。另外 Onada (1976)分析了粗细二元颗粒体系的堆积行为以及堆积和气孔结构与烧结行为的关系。

• p. 377 •

最近一些研究者报道了采用凝胶注模成型制备氧化铝陶瓷(Young 等，1991；Katsuki 等，1992)。采用这一方法通常在一模型中形成一种填充氧化铝颗粒的有机物凝胶，当脱模后，所得坯体被干燥、预烧和烧结。Young 等人的目的是制备致密陶瓷，发现了其坯体中的一些隔线及气泡等宏观结构缺陷，这些缺陷必须消除才能使进一步的显微结构研究具有意义。Ktsuki 等的目的是制备 1—3mm 的多孔陶瓷球，采用经典的水银气孔计研究了烧结体的气孔尺寸及气孔率，未研究湿坯体和干坯体的显微结构。

10.4.4 成像技术

用电子显微镜直接观察坯体是研究显微结构性能的有效和快捷方法。采用 SEM 可以有 5nm 的分辨率，如果采用场发射 SEM 则分辨率还可以更高(Kumar 等，1992)。SEM 的视场深度相当高(150μm)，这使得 SEM 很适合于观察粗糙表面。在研究二维抛光截面时，尤其是当进行定量分析时，这种视场深度便不合适。通常 TEM 的分辨率较 SEM 高(0.3nm)，但其视场深度低得多，约 2μm，随放大倍数而变化。采用一系列超薄切片用 TEM 研究坯体的显微结构是可以的，但太繁琐(Kerch 和 Gerhardt，1989；Pickles 和 Lilley，1985)。最近 Kerch 等(1993)指出采用复膜 TEM 技术可以测量干凝胶中中型气孔的尺寸及其分布。

采用 SEM 和 TEM 进行陶瓷坯体成像较其致密的烧结体更精密、更困难。这是由于大多数坯体均很脆，需要特殊的试样制备技术。下列 SEM 坯体试样制备的难度逐渐增大：1. 多孔素烧体；2. 预烧体；3. 干燥坯体；4. 湿坯体。

湿坯只能采用冷冻技术进行研究，为避免引入水结晶造成的人为因素影响需要采用很高的冷冻速率(Menold 等，1976；Luckham 等，1983)。冷冻后其断裂面可以用低温 SEM 进行研究，或者在水从(断裂)面稍微升华后，可以制得一个复形，并用 EM 进行观察(Stewart 和 Sutton，1984)。

干燥、预烧或经过第一阶段烧结的颗粒堆积体的断裂表面，可以在沉积上一层金/钯薄膜后像致密材料一样进行研究，但是制备抛光试样或制备二维超薄切片以进行定量显微观察便困难的多。大多数已发表的技术(Takasu 等，1990；Wecks 和 Laughner，1987；Spurr，1969；Pickles 和 Lilley，1985)均采用粘度非常低的树脂来浸渍样品。在真空下浸渍并逐渐增加压力以保证试样被完全浸透，随后在较高温度下固化，最后制成超薄片以用于详尽的 SEM 和 TEM 研究。这些薄片被用于研究堆积特性。如果要研究氧化硅坯体，可将其溶入 HF 的水溶液(Takasu 等，1990)。然而这个办法限于进行大于 50nm 的显微结构特征分析，这是由于目前在高聚物表面上沉积电子显微镜分析所必须的导电薄膜的技术还有一些限制。

• p. 378 •

只经过干燥的坯体在浸渍树脂并固化后的抛光断裂表面比稍经烧结的坯体来说更难以制备，这是由于在陶瓷坯体中硬的结构单元在抛光时很容易开裂使结构破坏。这就是通常陶瓷研究者们仅研究部分烧结了的样品的原因。虽然热处理导致颗粒重排，但至少可以定以性地反映出初始的堆积结构。然而，这样仍然很难找出坯体结构形成的确切堆积机理。理论上通过图像来测得显微结构的统计参量是可行的，但是目前在陶瓷中尚未进行。计算机辅助定量显微技术的优点是显微结构图像的对比相对的比较客观，但要从数字灰度图像中得到客观的二元的图像（例如 $f=0$ 时：气孔，$f=1$ 时，固相）这一问题仍未得到圆满的解决（Vivier 等，1989），要避免人为影响还需更好的试样制备技术。

采用图像分析可以以数字的形式表示由肉眼可以觉察得出的一级及二级统计差别，这样会有利于质量控制。更高级次的统计差别用肉眼分辨不出，但是会影响显微结构，从而影响材料的传质和烧结性能。定量图像处理也会于不久的将来用来研究显微结构的这一方面的情况。

原子力显微镜（AFM）不需要样品制备技术，从原子尺度到宏观尺度的（断裂）表面图像均可以用这种方法得到（Binnig 等，1987；Radmacher 等，1992；Fritzsche 等，1992）。此外，AFM 可用于进行包括湿坯在内的所有坯体的结构研究。在聚合物薄膜研究中，AFM 已被证明对于高选择性气体分离膜优化研究是很有用的（Fritzsche 等，1992；Dietz 等，1992）。此外独立的横向摩擦力测量可以便于通过法向力测量所得拓扑学信息的化学鉴别（Mayer 和 Amer，1990；Overney 等，1992）。AFM 较 SEM 的另一个优点是可以直接测量胶体力（Ducker 等，1991；Meagher，1992）。我们自己进行的陶瓷薄膜的初步 AFM 研究已表明它很有希望展现结构细节，我们认为 AFM 会在不远的将来成为研究亚微米和溶胶-凝胶陶瓷工艺过程中显微结构和相互作用力的有效手段。

在本节结束时我们讲一下最近 Betzig 和 Trautman（1992）报道了一种称为近场扫描光学显微镜（NSOM）的扫描探针方法，将一个尖利的探头与所测样品的近场光学作用用来成像或对界面进行光谱探测，其分辨率可达 12nm。

10.4.5 毛细作用及液流技术

多孔材料中的毛细现象与其气孔尺寸有关。在毛细管凝聚情况下存在 Kelvin 关系，在流体流动过程中存在 Laplace 关系。

• p. 379 •

几十年来，毛细压力曲线和气体吸附等温线一直被分别用来了解大气孔及中型气孔范围多孔介质的气孔孔径分布。在传统的解释中，气孔被认为是独立的，毛细管凝聚等温线和毛细管压力曲线直接与气孔尺寸相关，在采用等温脱附等温线时用 Kelvin 公式并进行多层吸附修正，在采用水银气孔计时用 Laplace 公式。并且，还作了气孔形状的一些假设，例如圆柱状、狭缝状等（如 Adamson，1991）。在存在气体吸附/脱附滞后回线（de Boer，1958）情况下，需对几种不同特性的气孔形状进行了区分，并与具体气孔形貌联系起来。目前 der Boer 分类已经过时，而被 IUPAC 分类法所取代，并分成 H1—H4 类（Gregg，1986）。

经过 35 年，现在已普遍认为由于大多数体系中气孔存在空腔及颈部网络结构所致的气孔阻滞作用，对于决定等温线和浸入/释出曲线的形状及滞后回线是很重要的（Everett，1958；Barker，1958）。因此只有考虑了这些因素才能获得实际的气孔尺寸情况。但是只是

近期人们才将气体吸附和水银浸入过程看作是渗透问题，并已建立了网络/渗透模型(Mason，1988a，b；Parlar 和 Yortsos，1988，1989；Zhadanov 等，1987)。

虽然有这些新的进展，但传统的解释仍然普遍在陶瓷领域中采用，尽管在孔腔/孔颈气孔网络情况下所获得的"气孔尺寸"最多只是实际情况下结构的粗略估计，但当仅需进行相对比较时它仍然有用。在解释气体吸附/脱附数据时 Kelvin 公式的作用仍是一个未得到结论的问题(Sing，1989)，而到底应该用等温曲线的吸附还是脱附部分来测量气孔尺寸是另一个长期争论而无结果的问题(Rodriguez-Reinoso 等，1991)。传统作法采用脱附曲线，因为它对应于最低自由能吸附条件(Lowell 和 Shields，1984)。但是 Everett(1988)指出网络效果对吸附曲线无影响，因此这一曲线应该被用于气孔尺寸的计算。实际上根据渗透模型，我们已清楚这两个曲线的信息均需要。现已经清楚，采用脱附曲线和传统的解释时最高出现概率的气孔尺寸基本准确，但气孔尺寸分布宽度不准确。

与毛细凝聚方法相关的一种相对新的技术是渗透气孔计(Cuperus，1990)。在这一技术中，在中型气孔样品间通过气体-蒸汽混合气流，从 1 到 0 变化相对蒸汽分压，以形成一个很小的稳定压差，并测量流量。当 $P/P_0=1$ 时，蒸汽毛细凝聚作用使得所有气孔均堵塞。降低 P/P_0 至某一点，形成气体传输的渗透通道。气孔尺寸分布采用与传统毛细吸附解释相似的方法计算出来，因此它是空腔加权最集中约分布。该技术特别适用于陶瓷薄膜的表征。气体吸入气孔计也是这样。采用这种方法时气体流过一个开始时被润湿的液体所饱和的样品，测量流量与样品两端间的压差的函数关系。采用与传统的水银气孔计大致相同的方法将流量-压力曲线计算成压力-气孔尺寸曲线。但在多数情况下均需渗透理论来进行更切实际的解释。

· p. 380 ·

相转变气孔计基于多孔材料中固液相变的微热量学分析(Brun 等，1976；Quinson 和 Brun，1988；Eyraud 等，1988)或膨胀分析(Enustun 等，1985，1990)。该方法的原理是小气孔(1.5—150nm)中液体的凝固(熔化)点下降。目前该模型是否正确仍存在争议，但该方法与传统的气体吸附和水银侵人方法一样很有用。此方法的一个优点是可以研究湿坯，不过气孔中的液体必须很纯。

由于水银气孔计在烧结前陶瓷的气孔尺寸表征上占居者主导地位，因此我们下面详细讨论其近期的发展。

液体在坯体中的渗透直接与坯体的结构有关。由 Darcy 法则所定义的材料渗透系数中关于显微结构的因素是非常复杂的，很多人曾尝试建立渗透系数与气孔率和气孔尺寸等气孔性能间的关系，从实用角度看，著名的 Kozeny Carman 公式较成功，它在随机颗粒堆积方面应用得很好。Philipse 等(1990)采用注浆速率常数作为湿坯渗透系数的相对量度，以表明在他们的实验条件下团聚的和稳定的单分散二氧化硅球形颗粒成型的湿坯显微结构一样，但对于氧化铝水基浆料来说，团聚的浆料成型的坯体较稳定的要开放得多，这使他们得出结论说团聚体强度是决定坯体性能的重要因素。

10.4.6 水银气孔测试技术

虽然最简易的测定气孔结构的方法是水银气孔计法，但是又无法解释其测试结果中的某些问题(Lowell，1979a，b；Drake，1945；Mishra，1988；Park 和 Ihm，1990；Tsakiroglou，

1990,1991)。由于水银不润湿气孔表面,因此必须施以外加压力,在加压的同时记录侵入水银材料的量。通过假设气孔是圆柱状的,便可得到气孔半径与所施加压力间所存在的Washburn 关系(Lowell,1979)。

水银的表面张力通常取作 0.484N/m,水银与固相的接触角在 130—150°范围内。虽然这一方法被普遍采用,但它存在一些本征缺点,部分缺点如下:

· 所测的孔径是气孔的最小缩颈尺寸,而并非平均孔径。因此如果不考虑单个气孔形状的可能的差异来应用其公式的话,会导致压力-体积数据分析错误。

· 对于一些样品来说施以高的压力会导致明显的样品受压(Johnston,1990)。

· 水银气孔计方法是一破坏性实验技术,并且对可以测试的样品尺寸有一定限制。

· 水银气孔计不能得出气孔结构连通的任何信息。实际上仅有的对数据的解释需假设气孔连通性不影响水银的侵入和释出行为。

· 某种特定材料中接触角会在不同部位有不同值,在前述范围内变化。

· 水银有限的渗及(侵入)样品内部,甚至于达不到材料表面下的气孔的某些部位。

· p. 381 ·

Lee(1990)在有关特殊试样材料水银气孔计技术的研究中发现了该方法的一些局限,他们用注浆法制备了一个样品,其内部空隙大于其外部气孔,发现测得的气孔尺寸分布对应于样品外部材料。并且,即使当内部的大孔隙是高度连通时,测试的结果也没有明显的变化。一旦材料中存在连通的大气孔与外表面相连,则便会在很低的压力下产生水银侵入和释出。但是这一现象有很大的滞后回线,表明释出曲线显著地向大气孔方向偏移。因此应该说释出曲线不能表示实际气孔尺寸分布。由于在本研究中已经明确了水银侵入内部气孔中是由颗粒堆积通道控制的,因此可以断言水银气孔计可以用于表征与试样外表面直接相邻区域的颗粒堆积。

基于随机起伏不平气孔结构的假设,Tsetsekou(1991)进行了进一步研究,建立了一个分析数据的模型。其气孔模型假设由互不交联的气孔构成,单个气孔由不同直径的圆柱段接合而成。这种起伏不平的气孔模型被认为较平行的气孔束更接近实际情况,是 Drake(1945)提出的更为熟知的墨水瓶气孔概念的延伸。可以看出,在侵入开口气孔的水银界面和宽的气孔腔间的任何气孔缩颈均会暂时阻碍该孔腔的灌充,因而导致大的滞后。在降低压力时水银的释出可以发现类似的情况。在这种情况下水银优先从表面附近气孔的最细部分释出,粗的孔段延迟水银的流动,也导致滞后。如果在同一个气孔中水银释出的速度不同则在整个试样中水银的分离就会发生,并进一步使实验数据的分析更为复杂。

这一研究发现滞留和滞后越严重,由相关的实验侵入数据计算的本征气孔尺寸分布偏差就越大。特别是气孔长度对滞后程度的影响很大。Lee(1990)及 Larson 和 Morrow(1981)的研究也得出同样的结论。

与前面的情况一样,这种水银气孔计试验也是给出材料中直接与外表面邻近的区域的气孔分布情况。

如果主要的目的是最小尺寸的气孔,则双峰分布气孔曲线会更有利。此时大气孔为材料的内部结构提供水银通道,然而,侵入数据不一定能反映出双峰分布的真实情况,因此除了水银气孔计法外还应采用其它表征方法来了解陶瓷材料气孔结构的全貌。

· p. 382 ·

10.4.7 核磁共振和小角度散射技术

采用核磁共振和小角度散射技术进行坯体气孔结构分析不像毛细作用方法那样由于渗透而复杂化。用这种方法可以更直接地获得与空腔以及颈部相关的气孔体积-气孔尺寸关系。这两种方法的其它优点是可以进行无损测定和湿坯-干坯转化原位测定。

理论上小角度X射线散射(SAXS)和小角度中子散射(SANS)可以获得有关坯体的相似的信息。1—100nm的结构可以用SAXS探测,而稍大的范围(1—1000nm)可以用SANS。SANS的缺点是工作效率低。中子散射较X射线散射的主要优点是它可以改变对比度,例如可以用其研究中型气孔的凝胶坯体和成型坯体的干燥(即吸水)过程(Ramsay和Wing,1991)。另一优点是可以测量散射过程中发生的能量交换。这一能量交换过程的能谱探测可以用大约10^{-14}到10^{-6}s的时间间隔研究动态过程。

当一个坯体可以看作是两相体系,其中固相为连续相,而气孔分散于固相间时,其气孔尺寸分布可以由散射强度数据测得,其测定极限为低波矢量Q(关于这个所谓的Guinier区域近似方法,请参见Ramsay,1988;Dore和North,1991)。对于高度烧结的近于完全致密的坯体,这些要求均已满足,其气孔可以用这种方法表征(Page,1988)。生坯具有更高的"气孔浓度",则由于多种散射会起主要作用,因此散射数据的分析便更复杂。

Stacey(1988)对中型气孔的氧化物的氮吸附、SANS和TEM表征技术进行了对比。他分析了含中型气孔氧化铝和氧化锆纤维在低Q值区间获得的SANS数据,利用Guinier近似方法和气孔形状的一些假设(球形或圆柱状)计算平均气孔回转半径和气孔孔径分布。结果表明虽然实际上气孔体系的浓度很高,但通过SANS数据拟合可以得到合理的气孔孔径分布,正如所期望的那样,SANS气孔孔径分布介于氮吸附和脱附数据之间。

Hardman-Rhyne及合作者们(Frase和Hardman-Rhyne,1988;Hardman-Rhyne等,1986;Hardman-Rhyne,1987;Page,1988)及最近的Long等(1990)提出了一种更好的高气孔率固体气孔尺寸分布的SANS数据的分析方法,

• p. 383 •

低场NMR可以作为一种气孔结构分析方法,其优点是只有小于几纳米的气孔才需要对其形状作假设。正如SANS气孔表征方法一样,这一方法仍处于开发阶段,但是它具有测定比常规方法更小的气孔的可能性。该方法的原理是由固体表面围住的体积内的自旋点阵松驰衰减时间比大量流体的小(Smith等,1987)。因此通过建立测量的衰减时间与大量液体的衰减时间的关系就可以获得有关这种液体(通常为水)周围的表面积值的信息,从而可以直接得到体积/表面积直径。

气孔尺寸分布可以通过测得的磁化松驰数据叠合法获得(如Smith和Davis,1991)。由NMR测得的气孔尺寸分布主要是空腔尺寸分布,通过与气体吸附/脱附方法测得的气孔分布比较可以清楚地看出这一点。

正如Glaves等(1989)所示,NMR方法的另一个优点是对于多孔支撑体上的薄层(薄膜)(坯体),可以通过测量相对蒸气压来测量其气孔,其中只有中型气孔涂层充满液体。

10.4.8 流变性测量

坯体的流变性与颗粒间的相互作用力及材料的显微结构有关,这就使得流变性参量

的显微结构解释比测量技术本身更困难，性能的测量仅与结构的几何尺寸有关。另一方面，如果可以通过其它方法获得结构信息的话，则可以得到关于相互作用力的额外信息，它会有助于对工艺过程中的显微结构变化进行解释。遗憾的是，只有对于已准确知道相互作用能的单分散模型体系才能进行显微结构的详尽的定量解释(Goodwin，1990a)。

在陶瓷学中，流变性主要用于表征诸如浓溶胶和悬浮液等成型前材料的性能(Goodwin，1990b；Sacks，1986)。在这类研究中，研究者们试图建立分散体系的流变性能与成型性能及坯体性能间的关系(Bellosi 等，1990)。原位测量湿坯及干坯材料的流变性即弹粘性可以得到一些有用的辅加信息。在本节末尾我们指出 Sacks 和 Sheu(1987)讨论了二氧化硅溶胶-凝胶材料的流变性，面 Barnes 等人(1989)对悬浮液的流变性及其与颗粒间相互作用和颗粒堆积间的关系作了很好的介绍。

10.5 附　　录

10.5.1 湿法工艺过程中的固化现象

我们可以以下列连续方程形式表示固化面的行为：

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}\varphi v=0 \tag{10-38}$$

式中，φ 为所讨论的浆料或坯层中的待定颗粒密度，v 为单一颗粒的沉降速度。我们将假设颗粒密度取决于浆料中的位置和时间两个独立变量：$\varphi(x,t)$。在这种假设条件下，还需指出究竟哪个变量保持不变

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_x+\left(\frac{\partial}{\partial x}(v\varphi)\right)_t=0$$

• p. 384 •

则可以直接得到

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_x+\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_\varphi\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)_t^{-1}=0$$

代入连续方程后得

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_\varphi=\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)_t\left(\frac{\partial \varphi v}{\partial x}\right)_t=\left(\frac{\partial \varphi v}{\partial \varphi}\right)_t=v_s \tag{10-39}$$

在这一结果中 v_s 为具有某一恒定密度的区域运动速率。如果我们可以据此确定固化前沿面的一个特定颗粒密度，则 v_s 可作为坯层增长速率。在目前的研究中，坯体结构是主要目标，我们可以将固化的密度定为颗粒被周围颗粒所限制而完全不动时的密度。不过我们将会看到这将不一定是必然选择。

在进一步详尽讨论分析结果之前，先在 x_0 处定义一个固化界面，使得颗粒密度和颗粒流动在该点表现出严格不连续性，例如

$$\frac{\partial \varphi v}{\partial x}=\Delta(\varphi v)\delta(x-x_0)$$

其中

$$\Delta(\varphi v)=j_s-j_c=v_s\varphi_s-v_c\varphi_c$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \Delta(\varphi)\delta(x - x_0)$$

其中

$$\Delta(\varphi) = \varphi_s - \varphi_c$$

式中，下标 s 和 c 表示悬浮液(s)和坯层(c)。

由上述公式得到

$$v_s = \frac{\Delta(\varphi v)}{\Delta(\varphi)} = \frac{j_s - j_c}{\varphi_s - \varphi_c} \tag{10-40}$$

这一结果并不为在界面处产生的不连续所影响。

现在我们将这一结果用于分析一个存在水动阻力的简单沉降体系。

如果颗粒在悬浮液中流动，则相反的液相流动会使其速度以 $1-\alpha\varphi$ 因子降低，其中 α 为比例常数。如果 ρ_0 为液相的密度，ρ 为固相密度，则总悬浮液单位重量的浮力为 $(1-\alpha\varphi)\rho_0+\rho\phi\alpha$。因此力平衡关系为

$$6\pi\eta R\frac{v}{1-\alpha\varphi} = \frac{4}{3}\pi R^3[\rho - (1-\alpha\varphi)\rho_0 - \rho\varphi\alpha]$$

因此

$$v = v_0(1 - \alpha\varphi)^2 \tag{10-41}$$

这直接表明颗粒流速渐次依赖于密度。固化前沿面在下列情况下产生：

$$\frac{\partial \varphi v}{\partial \varphi} < 0$$

或者

$$3\alpha\varphi > 1$$

10.5.2 沉降过程中的布朗效应与胶体效应

考虑了渗透压和颗粒间相互作用后扩散系数可以表示为

$$D = \frac{1}{6\pi R\eta}\left[kT + \frac{\partial}{\partial\varphi}\varphi^2\frac{\partial U(d)}{\partial\varphi}\right] \tag{10-42}$$

• p. 385 •

式中，$U(d)$是间距为 d 的两个胶体颗粒间的作用势能。颗粒间距又是颗粒浓度的函数。根据这一扩散系数，我们可以建立传质公式，它与连续方程很相似，但增加了扩散项。

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\varphi v = \frac{\partial}{\partial x}D\frac{\partial \varphi}{\partial x} \tag{10-43}$$

问题复杂的是扩散项本身又是颗粒密度的函数。要描述注浆过程中结构形成的情况，我们应该进一步建立颗粒通过液相迁移速度的表达式，并考虑到液相通过坯体并增加固化速率的强制流动，$v=v_m+(2/9)(R^2/\eta)(\Delta\rho g)$，式中 v_m 为由模型所致的沉降速率，$\Delta\rho$ 为液固密度之差，即使不知该公式的确切解，可以直接看到坯层至少在颗粒浓度增高的地方形成。这表明

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} > 0$$

由于 x 轴坐标在体系中处处为正，因此积分后应得到

$$\varphi = \frac{D}{v} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \text{const} > 0$$

因此经过整理得

$$6\pi\eta R v \varphi > kT \frac{\partial \varphi}{\partial x} \tag{10-44}$$

10.6 参 考 文 献

Adamson, A. W. (1990), *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed. New York: Wiley.

Aksay, A. I., Kikuchi, R. (1986), *Science of Ceramic Chemical Processing*. New York: Wiley, pp. 513–521.

Barker, J. A (1958), *Discussion Colston Papers X*. London: Butterworth, pp. 125–128.

Barnes, H. A., Hutton, F. F., Walters, K. (1989), *An Introduction to Rheology, Rheology Series, Vol. 3*, Amsterdam: Elsevier.

Bear, J., Bachmat, Y. (1991), *Theory and Applications of Transport in Porous Media, Vol. 4*: Bear, J. (Ed.). Dordrecht: Kluwer Acad. Publ.

Belik, V. D. (1989), *Poroshkovaya Metallurgiya (Ukrainian Acad. Sci.). (8), 320*, 18–20. Aug.

Bellosi, A., Galliassi, C., Guicciardi, S. (1990), *J. Mater. Sci. 25*, 4331–4340.

Berryman, J. G. (1985), *J. Appl. Phys. 57*, 2374–2384.

Betzig, E., Trautman, J. K. (1992), *Science 257*, 189–195.

Bhave, R. R. (1991), *Inorganic Membranes, Synthesis, Characteristics, and Applications*. New York: van Nostrand Reinhold.

Bierwagen, G. P. (1992), *J. Coatings Technol. 64*, 71–75.

Binnig, G., Gerber, Ch., Stoll, E., Albrecht, T. R., Quate, C. F. (1987), *Europhys. Lett. 3*, 1281–1286.

Botet, R., Jullien, R. (1988), *Ann. Phys. Fr. 13*, 153–221.

Bremer, L. G. B. (1991), "*Fractal Aggregation in Relation to Formation and Properties of Particle Gels*" *PhD thesis*. Agricultural University Wageningen, The Netherlands.

Bremer, L. G. B., van Vliet, T., Walstra, P. (1989), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 85*, 3359.

Bridger, K., Massuda, M. (1990), *Ceramic Powder Sci. III Ceramic Transactions 12*, 507–519.

Briggs, G. A. D., Somekh, M. G., Ilett, C. (1982), *Acoustic Microscopy in Materials Science, SPIE 368, Microscopy, Techniques and Capabilities*. Bellingham, WA: SPIE, pp. 74–79.

Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1985), *J. Non-Cryst. Solids 70*, 301–322.

Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990), *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston: Academic Press.

Brun, M., Lallemand, A., Quinson, J.-F., Eyraud, C. (1976), *Thermochimica Acta 21*, 59–88.

Cao, W., Gerhardt, R., Wachtman, J. B. Jr. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 1108–1113.

Correia, L. A., Pex, P. P. A. C., Veringa, H. J. (1989), *Euro-Ceramics 3, Proc. 1st ECerS Conf. Maastricht, 1989*: de With, G., Terpstra, R.A., Metselaar. R. (Eds.). New York: Elsevier.

Cuperus, F. P. (1990), *Characterisation of Ultrafiltration Membranes, Pore Structure and Top-Layer Thickness, Thesis*, University of Twente, Twente, The Netherlands.

de Boer, J. H. (1958), *The Structure and Properties of Porous Materials, Colston Papers X*. London: Butterworth, pp. 68–94.

Debye, P., Anderson, H.R., Brumberger, H. (1957), *J. Applied Phys. 28*, 679–683.

Dietz, P., Hansma, P. K., Herrmann, K.-H., Inacker, O., Lehmann, H.-D. (1992), *Ultramicroscopy 35*, 155–159.

Dore, J. C., North. A. N. (1991), in: *Characterisation of Porous Solids II*: Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Unger, K.K. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 245–255.

Drake, L. C. (1945). *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17*, 787.

Ducker, W. A., Senden, T. J., Pashly, R. M. (1991), *Nature 353*, 239–241.

Dullien, F. A. L. (1979), *Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure*. New York: Academic Press.

Ellington, W. A., Ackerman, J. L., Garrido, L., Weyand, J. D., Dimilia, R. A. (1987), *J. Ceram. Eng. Sci. Proc. 8*, 503–512.

Enustun, B. V., Gunnink, B. W., Demircl, T. (1990), *J. Colloid Interface Sci. 134*, 264–275.

Enustun, B. V., Eckrich, J., Demirel, T. (1985), *Phase Transition Porosimetry, Proc. Int. Symp. Particulate and Multi-Phase Processes, 16th Annual Meeting Fine Particle Society, April 1985, Florida 68-1–68-6*.

Everett, D. H. (1958), *Some Problems in the Investigation of Porosity by Adsorption Methods, Colston Papers X*. London: Butterworth, pp. 95–120.

Everett, D. H. (1988), in: *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 39: Characterisation of Porous Solids I*: Unger, K. K., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Kral, H. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 1–21.

Eyraud, C., Quinson, J. F., Brun, M. (1988), in: Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 39: *Characterisation of Porous Solids I*: Unger, K.K., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Kral, H. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 295–305.

Fara, H. D., Scheidegger, A. E. (1961), *J. Geophys. Res. 66*, 3279–3284.

Feda, J. (1982), *Dev. Geotech. Engin. Vol. 30: Mechanics of Particulate Materials, the Principles*. Amsterdam: Elsevier.

Fishmeister, H. F. (1974), in: *Pore Structure and Properties of Materials Proc. Int. Symp. RILEM/IUPAC Prague 1973*.

Frase, K. G., Hardman-Rhyne, K. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 1–6.

Friedman, W. D. (1987), *Characterisation of Green Ceramics with X-ray Tomography and Ultrasonics*, pp. 28–30.

Fritzsche, A. K., Arevalo, A. R., Moore, M. D., Weber, C. J., Elings, V. B., Kjoller, K., Wu, C. M. (1992), *J. Appl. Pol. Sci., 46*, 167–178.

Furnas, C. C. (1928), *U.S. Bur. Mines Rep. Invest.*, 2894.

Furnas, C. C. (1929), *U.S. Bur. Mines Bull.*, 307.
Gauthier, F.G.R., Danforth, S.C. (1988), *Ceramic Trans. 1*, 709–715.
Glaves, C. L., Davis, P. J., Moore, K. A., Smith, D. M., Hsieh, P. (1989), *J. Colloid Interface Sci., 133*, 377–389.
Goodwin, J. W. (1990a), *Ceram. Bull. 69*, 1694–1698.
Goodwin, J. W. (1990b), in: *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems. NATO ASI Series C 324*: Bloor, D.M., Wyn-Jones, E. (Eds.). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer, pp. 659–679.
Gregg, S. J. (1986), *Colloids and Surfaces 21*, 109–124.
Hardman-Rhyne, K. A., Frase, K. G., Berk, N. F. (1986), *Physica 136B*, 223–225.
Hardman-Rhyne, K. A. (1987), *Adv. Ceramics 21*, 767–778.
Hornbogen, E. (1986), *J. Mater. Sci. 21*, 3737–3747.
Hudson, D. R. (1947a), *Machinery, 70*, 681–683.
Hudson, D. R. (1947b), *Machinery, 70*, 617–622.
IUPAC (1972), *Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units, Part I.* London: Butterworth.
Johnston, G. P. (1990), *Powder Technol. 61*, 289–294.
Jullien, R. (1988), *Contemp. Phys. 28*, 477–493.
Katsuki, H., Kawahara, A., Ichinose, H. (1992), *J. Mater. Sci. 27*, 6067–6070.
Kerch, H. M., Cosandrey, F., Gerhardt, R. A. (1993), *J. Non-Cryst. Solids 152*, 18–31.
Kerch, H. M., Gerhardt, R. A. (1989), *Ceram. Trans. 5*, 360–367.
Kumar, K.-N., Keizer, P., Burggraaf, A. J., Okubo, T., Nagamoto, H., Morooka, S. (1992), *Nature 58*, 48–50.
Kunze, K., Segal, D. (1991), *Colloids Surf. 58*, 327–337.
Lange, F. F. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 2*, 83–89.
Larson, R. G., Morrow, N. R. (1981), *Powder Technology, 30*, 123–138.
Lee, H. H. D. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2309–2315.
Long, G. G., Krueger, S., Jemian, P. R., Black, D. R., Burdette, H. E., Cline, J. P., Gerhardt, R. A. (1990), *J. Appl. Cryst. 23*, 535–544.
Lowell, C. (1979), *Introduction to Powder Surface Area.* New York: Wiley.
Lowell, S., Shields, J.E. (1984), *Powder Technology Series: Powder Surface Area and Porosity*, 2nd ed.: Scarlett, B. (Ed.). London: Chapman and Hall.
Luckham, P. F., Vincent, B., McMahon, J., Tadros, Th. F. (1983), *Colloids and Surfaces 6*, 83–95.
Mason, G. (1988b), *Proc. R. Soc. Lond. A 415*, 453–486.
Mason, G. (1988a), *Catalysis 39*, 323–332.
McGeary, R. K. (1961), *J. Am. Ceram. Soc. 44*, 513–522.
McClements, D. J. (1991), *Adv. Colloid Interface Sci. 37*, 33–72.
Meagher, L. J. (1992), *Colloid Interface Sci. 152*, 293–295.
Meakin, P. (1988), *Adv. Colloid Interface Sci. 28*, 249–331.
Meakin, P. (1988), *Ann. Rev. Phys. Chem. 39*, 237–267.
Menold, R., Luutge, B., Kaiser, W. (1976) *Adv. Colloid Interface Sci. 5*, 281–335.
Messing, G. L., Onoda, Jr., G. Y. (1978), *J. Am. Ceram. Soc. 61*, 1–5
Meyer, G., Amer, N. (1990), *J. Appl. Phys. Lett. 57*, 2089–2091.
Mishra, B. K. (1988), *AIChE J. 34*, 684.
Nahass, P., Pober, R. L., Rhine, W. E., Robbins, L., Bowen, H. K. (1992), *J. Am. Ceram. Soc. 75*, 2373–2379.
Onoda, G. Y. (1977), in: *Ceramic Microstructures 76*: Fulrath, R. A., Pask, J. A. (Eds.). Boulder, CO: Westview Press, 163–181.
Ouchiyama, N. S., Tanaka, T. (1980), *Ind. Eng. Chem. Fundam. 19*, 338–340.
Overney, R. M., Meyer, E., Frommer, J., Brodbeck, D., Luthi, R., Howald, L., Guntherodt, H.-J., Fujihara, M., Takano, H., Gotoh, Y. (1992), *Nature 359*, 133–134.
Page, R. A. (1988), *J. Appl. Cryst. 21*, 795–804.
Park, C.-Y., Ihm, S.-K. (1990), *AIChE J. 36*, 1641.
Parlar, M., Yortsos, Y. C. (1989), *J. Colloid Interface Sci. 132*, 425–443.
Parlar, M., Yortsos, Y. C. (1988), *J. Colloid Interface Sci. 124*, 162–176.
Philipse, A. P., Bonekamp, B. C., Veringa, H. J. (1990), *J. Am. Ceram. Soc. 73*, 2720–2726.
Pickles, D. G., Lilley, E. (1985), *J. Am. Ceram. Soc. 68*, C222–C223.
Pieranski, P. (1983), *Contemp. Phys. 24*, 25.
Pujari, V. K. (1988), *Ceram. Trans. 1*, 635–644.
Quinson, J. F., Brun, M. (1988), in: *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 39: Characterisation of Porous Solids I*: Unger, K. K., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Kral, H. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 307–315.
Radmacher, M., Tillmann, R. W., Fritz, M., Gaub, H. E. (1992), *Science 257*, 1900–1905.
Ramsay, J. D., Wing, G (1991), *J. Colloid and Interface Sci. 141*, 475–485.
Ramsay, J. D. F. (1988), in: *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 39: Characterisation of Porous Solids I*: Unger, K. K., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Keral, H. (Eds.). Amsterdam: Elsevier.
Reed, J. S. (1988a), *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, New York: Wiley.
Reed, J. S. (1988b), *Ceramic Trans. 1*, 601–611.
Rhodes, W. H. (1981), *J. Am. Ceram. Soc. 64*, 19–22.
Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Unger, K. K. (Eds.) (1991), *Characterisation of Porous Solids II, Proc. IUPAC Symp. (COPSII) Alicante, 1990*, Amsterdam: Elsevier.
Roosen, A., Bowen, H. K. (1988), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, 9970–9977.
Russ, J. C. (1990), *Computer-Assisted Microscopy.* New York: Plenum Press.
Sacks, M. D. (1986), in: *Science of Ceramic Processing*: Hench, L. L., Ulrich, D. R. (Eds.). New York: Wiley, pp. 522–538.

Sacks, M. D., Tseng, T.-Y. (1984), *J. Am. Ceram. Soc. 67*, 526–532.

Sacks, M. D., Sheu, R. S. (1987), *J. Non-Cryst. Solids 92*, 383–396.

Schaefer, D. W. (1989), *Science 243*, 1023–1027.

Schaefer, D. W., Keefer, K. D. (1986), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73*, 277–288.

Schilling, C. H., Aksay, I. A. (1988), *Ceramic Trans. 1*, 800–808.

Serra, J. (1982), *Image Analysis and Mathematical Morphology*. New York: Academic Press.

Sing, K. S. W. (1989), *Colloids and Surfaces 38*, 113–124.

Smith, D. M., Davis, P. J. (1991), in: *Characterisation of Porous Solids II*: Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Unger, K. K. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, pp. 301–310.

Smith, D. M. (1987), *Adv. Ceram. 21*, 779.

Spurr, A. R. (1969), *J. Ultrastructural Res. 26*, 31–43.

Stacey, M. H. (1988), in: *Characterisation of Porous Solids*: Unger, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Unger, K. K. (Eds). Amsterdam: Elsevier.

Stewart, R. F., Sutton, D. (1984), in: *Solid–Liquid Separation*. Gregory, J. (Ed.). Edis Horwood: Chichester.

Takasu, Y., Suzawa, K., Ueno, M., Yahikozawa, K. (1990), *J. Catalysis 123*, 279–281.

Taruta, S., Okada, K., Otsuka, N. (1990), *J. Ceram. Soc. Jpn., Int. Ed. 98*, 30–36.

Terpstra, R.A., Bonekamp, B. C., Veringa, H. J. (1988), *Desalination 70*, 395–404.

Tsakiroglou, C. D., Payatakas, A. C. (1991), *J. Colloid Interface Sci. 146*, 479.

Tsakiroglou, C. D., Payatakas, A. C. (1990), *J. Colloid Interface Sci. 137*, 315.

Tsetsekou, A. (1991), *Chem. Eng. Comm. 110*, 1–29.

Uematsu, K., Miyashita, M., Kim, J. J., Kato, Z., Uchida, H. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 2170–2174.

Unger, K. K., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Kral, H. (Eds.) (1988), *Characterisation of Porous Solids I, Proc. IUPAC Symp. (COPS I)*, Bad Soden, 1987. Amsterdam: Elsevier.

Veringa, H. J. (1993), *J. Mater. Sci. 28*, 2757–2762.

Vivier, H., Noelle Pons, M., Portala, J.-F. (1989), *J. Membr. Sci., 46*, 81–91.

Wadsworth, J. (1960), *Nat. Res. Counc. Canada, Mech. Eng. Rep. MT-41, Feb. 1960, NRC 5895.*

Weeks, M.D., Laughner, J. W. (1987), *Adv. Ceram. 21*, 793–800.

Wertman, A. E. R., Hugill, H. R. (1930), *J. Am. Ceram. Soc. 13*, 767–779.

Yeh, T.-S., Sacks, M. D. (1988a), J. Am. Ceram. Soc. 71, 841–844.

Yeh, T.-S., Sacks, M. D. (1988b), *J. Am. Ceram. Soc. 71*, C-484–C-487.

Young, A. C., Omatete, O. O., Janney, M. A., Menchhofer, P. A. (1991), *J. Am. Ceram. Soc. 74*, 612–618.

Zarzycki, J., Prassas, M., Phalippou, J. (1982), *J. Mater. Sci. 17*, 3371–3379.

Zhadanov, V. P., Fenelonov, V. B., Efremov, D. K. (1997), *J. Colloid Interface Sci. 120*, 218–223.

索　　引